

SÉRIE A N° 969

N° D'ORDRE

1796

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES NATURELLES

PAR

H. BELVAL

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES NATURELLES

1^{re} THÈSE. — La Genèse de l'Amidon dans les Céréales.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Juin 1924 devant la Commission d'examen

MM. MOLLIARD

PORTIER

MAUGUIN

Président.

} Examinateurs.

NEMOURS

IMPRIMERIE ANDRÉ LESOT

—
1924

SÉRIE A N° 969

N° D'ORDRE

1796

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES NATURELLES

PAR

H. BELVAL

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES NATURELLES

1^{re} THÈSE. — La Genèse de l'Amidon dans les Céréales.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenue le Juin 1924 devant la Commission d'examen

MM. MOLLIARD

PORTIER

MAUGUIN

Président.

} Examinateurs.

NEMOURS

IMPRIMERIE ANDRÉ LESOT

1924

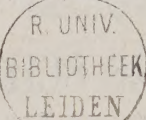
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen MOLLARD, *Professeur*, Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires.
{ P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
PRUVOT.



E. PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOUSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral
HALLER.....	Chimie organique.
JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDoyer.....	Astronomie.
PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG.....	Géologie.
H. LE CHATELIER..	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathem.
MARCHIS.....	Aviation.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie.
GENTIL.....	Géographie physique.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calcul des variations.
COTTON.....	Physique générale.
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
Charles PÉREZ.....	Zoologie.
Léon BERTRAND....	Géologie appliquée et géologie régionale.
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
LEDUC.....	Physique théorique et physique céleste.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
DANGEARD.....	Botanique.
MONTEL.....	Mathématiques générales.
MAURAIN.....	Physique du globe.
WINTREBERT.....	Anatomie et Histologie comparées.
DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
HÉROUARD.....	Zoologie.
Rémy PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
BLAISE.....	Chimie organique.
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUCER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
JULIA.....	Mathématiques générales.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

LA GENÈSE DE L'AMIDON

DANS

LES CÉRÉALES

PAR

H. BELVAL

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

NEMOURS

IMPRIMERIE ANDRÉ LESOT

—
1924

LA GENÈSE DE L'AMIDON

DANS

LES CÉRÉALES

INTRODUCTION

Dans le grain des céréales, comme d'ailleurs dans tous les organes à réserve amylacée, l'amidon prend naissance aux dépens des hydrates de carbone *solubles*, qui l'accompagnent constamment.

Quels sont ces principes hydrocarbonés?

On pourrait les croire identifiés depuis longtemps, étant donnés le nombre considérable de dosages industriels effectués sur des farines de toute provenance, et surtout l'importance du sujet en physiologie végétale.

Il n'en est rien. Pour peu qu'on examine les travaux entrepris sur l'origine de l'amidon dans les céréales, on demeure surpris de la diversité des explications proposées: les premiers auteurs considéraient comme des dextrines tous les hydrocarbures solubles des grains et de la farine; c'était là pour eux, à n'en pas douter, la matière première de la substance amylacée. Plus tard, Dehérain ne trouvait pas autre chose que du sucre de canne; et Müntz démontrait que les prétendues dextrines n'étaient en fait que des principes lévogyres; ce que confirmaient les recherches de Kühnemann, de Kjeldahl, de Schulze et Frankfurt. La théorie de l'existence des dextrines n'en conservait pas moins de nombreux partisans.

En face de telles divergences, j'ai résolu, sur les indications de M. l'abbé Colin, de reprendre la question. Le problème est complexe. Les sucres qui, dans les grains, existent à côté de

l'amidon proviennent en définitive du limbe des feuilles; mais rien n'indique qu'ils soient identiques aux principes élaborés dans les parenchymes verts; bien au contraire, il y a tout lieu de croire que, dans les céréales comme dans les autres végétaux, les produits de l'assimilation chlorophyllienne subissent des transformations profondes à mesure qu'ils progressent vers l'organe de réserve.

Il importait donc d'établir, à toutes les phases du développement, le bilan des hydrocarbures solubles présents dans les différentes parties de la plante; une fois déterminée la nature de ces principes, leur évolution devenait facile à suivre; et dès lors, il était possible de préciser leur rôle dans la genèse de la réserve amylacée.

HISTORIQUE

En 1833, Payen et Persoz découvraient dans l'orge germée un principe actif, la diastase, capable de solubiliser l'amidon aussi facilement que le font les acides. Or, l'année précédente, Biot (1), dans son remarquable mémoire sur la polarisation circulaire, avait fait observer que la substance produite au cours de l'attaque de l'amidon par les acides était fortement dextrogyre, d'où le nom de *Dextrine* qu'il lui donna « afin de la désigner, disait-il, par un caractère physique qui rappelât le sens et l'énergie de son pouvoir ».

L'action de la diastase sur l'amidon ne différant pas de celle des acides, ainsi que Biot s'en assura sur la demande de Payen et Persoz (2), il apparut évident que dans les plantes à réserve amylacée, généralement riches en diastase, la dextrine se présentait lors de la germination comme un principe intermédiaire entre l'amidon et le glucose, terme ultime de l'hydrolyse. On admit par suite que la synthèse de l'amidon suivait la marche inverse; et l'on considéra comme des dextrines tous les hydrates de carbone solubles non réducteurs, présents dans les tiges et les graines des céréales; c'est ainsi que Pélilot en trouve 10 % dans les grains de blé (3), et Payen 12 % dans le seigle, 10 % dans l'orge, 9 % dans l'avoine, et à peu près autant dans le maïs (4).

Restait à vérifier cette hypothèse. Si elle était vraie on devait pouvoir, en suivant l'évolution des hydrates de carbone pendant toute la durée de la végétation, assister à la polymérisation des sucres simples en sucres plus complexes, et finalement en amidon.

Les premières recherches à ce sujet furent entreprises par

(1) BIOT : *Mém. de l'Ac. Sc.*, 2^e sér., t. XIII, 1832, p. 39.

(2) *Mém. Ac. Sc.*, 2^e sér., t. XIII, 1833, p. 495.

(3) PÉLIGOT : *Ann. Phys. Chim.*, 3^e sér., t. XXIX, 1850, p. 5.

(4) Cf. *Dict. de Würtz*, art. céréales.

DehéRAIN (1). Dès 1869, l'illustre agronome arrive aux conclusions suivantes: le glucose toujours très abondant dans les feuilles, est le premier produit de l'assimilation chlorophyllienne: en émigrant vers les tiges, il se transforme peu à peu en saccharose, car « bien qu'il ait été impossible jusqu'à présent de transformer dans le laboratoire le glucose en sucre de canne, la régularité avec laquelle on les voit se succéder dans le blé, le seigle, le maïs..., me fait supposer qu'ils dérivent l'un de l'autre ». Plus tard, quand l'épi se forme, les tiges se vident au profit des grains « qui renferment bientôt tous les principes élaborés par la plante, mais qui les renferment profondément modifiés: en effet, ils sont devenus insolubles, le sucre de canne est devenu de l'amidon ». Ainsi pour DehéRAIN, c'est aux dépens du saccharose, produit lui-même dans les tiges par la polymérisation du glucose, que prend naissance la réserve amylacée des grains.

En 1882, DehéRAIN et MEYER (2), confirment ces vues sur l'ordre de succession des hydrates de carbone dans le blé. Une donnée nouvelle s'ajoute toutefois aux précédentes: l'amidon ne se formerait pas exclusivement dans les grains; toutes les parties de la plante en renferment des quantités notables: on en trouve jusqu'à 10 %, par exemple, dans les racines, et 16 % dans la tige. Résultat qui ne laisse pas d'être surprenant, puisque de l'avis même des auteurs: « s'il fallait apprécier la proportion d'amidon par les observations microscopiques, on ne pourrait jamais (dans les tiges), lui attribuer le sixième du poids total ». Aussi, ont-ils soin de prévenir qu'ils désignent sous ce nom « la matière capable de se transformer en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique dilué à 110° ». On pouvait penser dès lors qu'il s'agissait plutôt de dextrines, lesquelles n'existent pas sous forme figurée, et se transforment en glucose sous l'action des acides étendus. La genèse de l'amidon à partir du dextrose, par l'intermédiaire des dextrines, aurait été ainsi démontrée. Malheureusement, comme le constata HéBERT (3), en chauffant pendant deux heures la matière sèche, préalablement épuisée par l'alcool et l'éther, DehéRAIN et MEYER hydrolysaient une gomme, la xylane, insoluble

(1) DEHÉRAIN : *C. R. Ac. Sc.*, t. LXIX 1869, p. 1369.

(2) DEHÉRAIN et MEYER : *Ann. Agron.*, t. VIII, 1882, p. 23.

(3) HÉBERT : *Ann. Agron.*, t. XVII, 1891, p. 97.

dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau, et donnant sous l'action des acides dilués un sucre réducteur, le xylose, accompagné sans doute d'un peu de glucose. De fait, l'amidon n'existe nulle part ailleurs que dans les grains; et quant aux dextrines, rien ne permet d'en supposer la présence dans les tissus aux diverses périodes du développement.

Déjà, en 1875, Kühnemann (1), avait constaté l'absence de dextrines dans l'orge: outre le sucre cristallisable, les grains non germés contiennent une substance ressemblant extérieurement à la dextrine, mais en différant nettement par ses propriétés optiques: à cause de son caractère lévogyre, l'auteur la désigne sous le nom de *sinistrine*.

C'est en vain que Müntz, à son tour, recherche la dextrine dans les céréales. En 1878 (2), dans un travail sur la maturation du seigle, il déclare « n'avoir jamais pu découvrir la moindre trace de substance ayant de l'analogie avec les dextrines ». Plus tard, en 1886 (3), ses recherches sur le blé, l'avoine et l'orge, le conduisent au même résultat: « à divers degrés du développement, écrit-il, on a cherché la dextrine; on n'a jamais pu observer aucun corps ayant un pouvoir rotatoire dextrogyre élevé et se transformant en glucose par l'action des acides étendus et chauds ». Par contre, il retire non seulement des grains, mais des tiges et même des feuilles une substance blanche, amorphe, d'apparence nacréée et chatoyante, refusant de cristalliser; en solution dans l'eau, elle est sans action sur la lumière polarisée, et ne réduit pas la liqueur de Fehling; chauffée à 100° pendant deux ou trois minutes, en présence d'acide sulfurique à 2 %, elle devient fortement réductrice, possède un pouvoir rotatoire égal à — 53, à la température de 23°, et donne du lévulose normal comme produit d'hydrolyse.

C'étaient là précisément les principales caractéristiques de la lévuline découverte par Ville et Joulie (4), en 1866, dans les tubercules de topinambour, et pour laquelle Popp (5) en 1871

(1) KÜHNEMANN: *Ber. der deutsch. chem. Gesells.*, t. VIII, 1875, p. 387.

(2) MÜNTZ: *C. R. Ac. Sc.*, t. LXXXVII, 1878, p. 679.

(3) MÜNTZ: *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7^e Sér., 1886, p. 45.

(4) VILLE et JOULIE: *Mon. Sc.*, 1866, p. 836.

(5) POPP: *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CLVI, 1871, p. 181.

avait proposé le nom de synanthrose. Müntz ne pouvait hésiter à conclure: ce qu'on prenait pour des dextrines dans les céréales n'était rien autre que du synanthrose; « il diminue à mesure que la maturation avance, et est remplacé par l'amidon qui se forme sans aucun doute à ses dépens.

Le synanthrose toutefois n'a pas survécu aux travaux de Tanret (1). Ce dernier, en 1893, établissait que le prétendu synanthrose du topinambour n'était nullement un produit défini, mais un mélange de saccharose et de diverses lévulosanes, et que l'inuline était accompagnée, dans les tubercules, de toute une gamme de principes de moins en moins lévogyres: pseudo-inuline, inulénine, hélianthénine, synanthrine. On pouvait penser que le synanthrose des céréales présentait la même composition. De fait, deux années auparavant, le même auteur avait retiré des grains de blé, de seigle et d'orge, à divers degrés du développement, un hydrate de carbone nouveau: la lévosine (2). Comme la dextrine, c'est une substance blanche, amorphe, insipide, solubles en toutes proportions dans l'eau, mais à peu près insoluble dans l'alcool fort. elle est encore très soluble dans l'alcool aqueux et, de plus, nettement lévogyre, $[\alpha_D] = -36$; ni réductrice ni fermentescible, elle s'hydrate sous l'action des acides avec autant de rapidité que le sucre de canne, réduit alors fortement la liqueur de Fehling, en même temps que le pouvoir rotatoire s'abaisse à -76 . Quant aux produits d'hydrolyse, ils seraient formés « de lévulose dans une proportion voisine des trois quarts, le reste étant constitué par un glucose très faiblement dextrogyre ». Ce n'est pas le lieu de discuter ce dernier résultat; peut-être en est-il des produits d'hydrolyse de la lévosine comme de ceux de l'inuline dans lesquels ni Bourquelot et Bridel (3), ni H. Colin, n'ont pu déceler la moindre trace de sucre aldéhydique. Quoi qu'il en soit, il s'agit là, comme le vérifia Tanret, d'un principe parfaitement défini, distinct de la triticine de Ludwig et Mulder, et de la sinistrine de Schmiedeberg.

De toute évidence, le produit isolé par Müntz des grains de

(1) Ch. TANRET: *Bull. Soc. Ch.*, 3^e Sér., t. IX, 1893, p. 622.

(2) Ch. TANRET: *C. R. Ac. Sc.*, t. CXII, 1891, p. 293, et *Bull. Soc. Chim.*, 3^e Sér., t. V, 1891, p. 724.

(3) BOURQUELOT et BRIDEL: *Bull. Soc. Ch. Biol.*, t. III, 1921, p. 217.

seigle, de blé et d'orge, sous le nom de synanthrose, n'est qu'un mélange de sucre cristallisable et de lévuline.

Il en faut dire autant sans doute du synanthrose des tiges. Schulze et Francfurt en effet, au début de 1894, avaient préparé à partir des tiges de seigle, récoltées avant l'apparition des épis, un principe optiquement inactif, non réducteur, le devenant sous l'action des acides en libérant uniquement du fructose, comme la lévuline ou le synanthrose; toutefois, l'alcool le précipitant de ses solutions aqueuses en petits prismes cristallins qui se transformaient en poudre blanche par dessiccation sur l'acide sulfurique, les auteurs n'osèrent pas l'identifier avec la lévuline; et ils en firent la β -lévuline (1). Mais, au cours de la même année, de nouvelles recherches, inspirées peut-être par les travaux de Tanret, les amenèrent à voir dans la β -lévuline un mélange de saccharose et d'une lévulosane, le sécalose (2), dont les propriétés optiques, $[\alpha_D] = -28,6$ à $-28,9$ et -81 , avant et après hydrolyse, diffèrent si peu de celles de la lévuline de Tanret, qu'il n'y a peut-être pas lieu de considérer le sécalose et la lévuline comme deux lévulosanes différentes. Peu importe d'ailleurs, étant donné le but de cette étude, que ces principes soient identiques: il suffit de savoir que dans les tiges comme dans les grains de seigle, la matière hydrocarbonée soluble et non réductrice, n'est formée que de saccharose et de lévulosanes. On verra par la suite que les diverses céréales présentent entre elles à cet égard de grandes différences.

C'est sans doute aussi la lévuline de Tanret que, dès 1881, Kjeldahl (3) avait entrevue dans l'orge; en précipitant les extraits aqueux par l'alcool, il obtenait en effet un principe non réducteur et non fermentescible, difficilement soluble dans l'alcool; et dont le pouvoir rotatoire oscillait entre -37 et -43 . Toutefois, et c'est là un fait étrange, que le mémoire de l'auteur ne permet pas d'expliquer, « par l'ébullition avec les acides, la déviation devenait positive, l'hydrate de carbone étant alors transformé en un sucre réducteur qui ne semble pas différer du dextrose ».

(1) SCHULZE et FRANCFURT : *Ber. der deutsch. chem. Gesells.*, t. XXVII, 1894, p. 65.

(2) Id., p. 3525.

(3) KJELDAHL : *C. R. des Trav. du Lab. de Carlsberg*, 1881, éd. franç., p. 194.

En tous cas, il n'existe certainement pas de dextrines. Sur ce point, Kjeldahl est aussi affirmatif que possible: « ...on mentionne, en général, écrit-il, comme étant de la dextrine, les hydrates de carbone qui, après le traitement par les acides, donnent du sucre réducteur; mais des recherches plus approfondies sur l'apparition de la dextrine ont toutes abouti à un résultat négatif. »

Pour être complet, il faudrait encore rappeler ici l'opinion de Balland (1) (1888) qui, suivant les idées de Cl. Bernard, croyait « à la transformation directe du sucre réducteur en amidon », sans aucun passage intermédiaire; et celle de A. Girard (2) (1897), qui cherchait en vain « la dextrine que d'habitude on fait figurer parmi les composants normaux de la farine ».

Il n'en est pas moins vrai que toutes ces recherches, malgré les noms dont elles étaient signées, ne modifièrent en rien l'idée qu'on s'était faite sur l'origine de l'amidon. Il est juste d'ajouter que les dextrines trouvaient des défenseurs. Hébert (3) en 1891, dans une étude sur le développement du blé, revenait à l'opinion classique; son travail, qui est loin d'offrir les mêmes garanties que les précédents, peut se résumer en ces quelques propositions que j'aurai occasion de discuter plus loin: 1^o le sucre réducteur formé de glucose ou de lévulose, mais « plus probablement de glucose », paraît être le premier produit élaboré par les feuilles; il passe dans la tige qui en renferme de grandes quantités et, de là, dans l'épi; 2^o le principe non réducteur de la paille et du grain, est une « matière de l'ordre des dextrines... », « matière de passage entre le glucose et l'amidon »; 3^o c'est à l'état de sucre réducteur et de dextrine que les hydrates de carbone pénètrent dans le grain pour s'y condenser sous forme d'amidon.

Quelques années plus tard, en 1896, Maquenne (4), calculant par cryoscopie ce qu'il appelle le « poids moléculaire moyen » des substances solubles renfermées dans les sucres végétaux, constate que, dans le blé, ce poids moléculaire moyen « s'accroît à mesure

(1) BALLAND : *C. R. Ac. Sc.*, t. CVI, 1888, p. 1610, et *Ann. Phys. Chim.*, 6^e Sér., t. XVI, 1889, p. 212.

(2) A. GIRARD : *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIV, 1897.

(3) HÉBERT : *Ann. Agron.*, t. XVII, 1891, p. 97.

(4) MAQUENNE : *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXV, 1897, p. 576.

que la matière émigre vers le sommet, c'est-à-dire à mesure qu'elle se rapproche de la forme qu'elle devra définitivement conserver dans la graine ». En dehors de toute analyse chimique et de tout examen optique, on devait attribuer cet accroissement du poids moléculaire à la formation de dextrines. On y était d'autant plus porté que c'était précisément l'époque où Croft Hill (1), abordant pour la première fois le problème de la réversibilité des actions fermentaires, réussissait à obtenir à partir du glucose, sous l'action de la maltase, un hexobiose nouveau, le réverlose. Si l'enzyme se montrait capable de condenser in-vitro deux molécules de glucose, n'était-il pas tout naturel d'admettre que dans les tissus vivants, riches en maltase, les mêmes phénomènes de condensation se produisaient, aboutissant cette fois, non plus seulement à un isomère du maltose, mais au maltose lui-même et aux dextrines ? L'influence de ces idées paraît bien se faire sentir dans les travaux parus aux environs de 1898; c'est ainsi que Leclerc du Sablon signale à côté de l'amidon la présence de dextrines dans les organes de réserve d'un grand nombre de Monocotylédones (2); dans les bulbes de jacinthe, notamment, la dextrine ne serait pas seulement un terme de passage entre le glucose et l'amidon, elle constituerait une réserve proprement dite, indépendante de l'amidon pendant la période de vie ralentie (3). Cette opinion sur l'origine de la matière amylacée et le rôle des dextrines, reproduite dans la plupart des manuels classiques, est aujourd'hui généralement admise par les physiologistes; et Maquenne pouvait avec quelque raison affirmer que « dans le grain de blé, la formation de l'amidon est précédée de celle de substances dextriniformes ayant déjà un poids moléculaire très supérieur à celui du glucose » (4).

La genèse de l'amidon s'effectuant par un processus exactement inverse de celui de sa dégradation, ne présentait rien que de très vraisemblable et rationnel; et peut-être n'aurait-on pas entrepris de nouvelles recherches, si précisément l'existence des dextrines n'avait été tant de fois mise en doute. Non seulement

(1) CROFT HILL : *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXIII, 1898, p. 634.

(2) LECLERC DU SABLON : *Rev. Gén. Bot.*, t. X, 1898, pp. 353, 385, 447, 519.

(3) LECLERC DU SABLON : *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVIII, 1899, p. 944.

(4) MAQUENNE : *Précis de Phys. végétale*, coll. Payot, éd. 1922, p. 144.

la présence des dextrines dans les céréales n'est rien moins que certaine, mais il est parfaitement établi maintenant que ce sont des principes lévogyres que Leclerc du Sablon a dosé sous le nom de dextrines dans les Monocotylédones (1); il a même été possible de préparer à l'état de pureté la lévulosane de la jacinthe et de l'identifier avec la scilline, retirée par Schmiedeberg de la scille maritime (2).

Or, c'est en fonction des dextrines que se pose le problème de la genèse de l'amidon : ou elles sont présentes à côté de la réserve amylacée, et le problème est résolu; ou bien on n'en trouve pas trace, et il faut alors rechercher aux dépens de quels hydrates de carbone s'élabore l'amidon. Est-ce aux dépens du saccharose, comme le pensait Dehérain? ou du synanthrose, c'est-à-dire des lévulosanes qui le constituent, ainsi que le croyait Müntz?

On trouvera dans ce mémoire les résultats de plusieurs années de recherches. Ne pouvant analyser toutes les céréales, je me suis borné aux types cultivés dans la région parisienne : blé, seigle, orge, avoine, maïs; j'y ai joint quelques analyses sur le sarrasin, qui appartient, il est vrai, à la famille des Polygonées, mais se rapproche des Graminées précédentes par sa richesse en amidon.

Après l'exposé de la technique employée, j'étudie dans un premier chapitre les produits de l'assimilation chlorophyllienne.

Le second chapitre est consacré au mécanisme de la mise en réserve, dans la tige, des hydrates de carbone fournis par les feuilles, et à l'émigration vers l'épi des principes ainsi accumulés.

Enfin, le dernier chapitre traite des processus de synthèse qui, dans les grains, aboutissent à l'élaboration des lévulosanes et de l'amidon.

Je me fais un devoir de témoigner ici ma profonde gratitude à Monsieur le professeur Molliard pour l'accueil bienveillant que j'ai reçu de lui et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider cette thèse.

(1) CHEVASTELON : *Contribution à l'étude des hydrates de carbone*. Thèse, Paris, 1894.

— PARKIN : *Ann. of Bot.*, vol. XIV, 1900, p. 155.

(2) H. COLIN et H. BELVAL : *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXVI, 1923, p. 1493.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur l'abbé Colin qui, après m'avoir accueilli dans son laboratoire de l'Institut Catholique, et initié aux méthodes de la recherche scientifique, m'a constamment guidé dans l'exécution de ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur Jacques de Vilmorin et Monsieur de Chézelles, qui m'ont permis de prélever dans leurs cultures les plantes nécessaires, et enfin tous ceux qui m'ont prêté leur concours lors des périodes de récoltes, spécialement mon ami V. Estienne, qui fut si souvent pour moi un collaborateur précieux.

TECHNIQUE

Les hydrates de carbone solubles, les seuls qui nous intéressent ici, susceptibles d'exister à côté de l'amidon dans les céréales, sont, si l'on s'en rapporte aux travaux précédents, le glucose, le lévulose, le saccharose, auxquels il faut joindre des lévulosanes certainement et, peut-être aussi, des dextrines.

En raison de la présence d'amidon, on ne pouvait songer, pour les grains tout au moins, à épuiser les tissus par l'eau bouillante: la formation d'empois aurait conduit à des erreurs notables. Par ailleurs, l'eau froide, bien préférable à coup sûr, ne permettait pas une séparation suffisante des différents hydrates de carbone: sans doute l'amidon demeurait inattaqué, mais les dextrines et les lévulosanes, aussi bien que le sucre cristallisable et ses produits d'hydrolyse, passant également bien en solution, il était impossible de se faire une idée exacte de la nature des hydrocarbones non réducteurs; le saccharose seul pouvait être atteint par la sucrase. Encore eût-il été nécessaire de traiter préalablement les organes par l'alcool bouillant, pour éviter toute transformation des sucres sous l'action des enzymes contenus dans les tissus.

La méthode d'extraction par l'alcool fort, telle qu'elle a été préconisée par Bourquelot, donnait-elle de meilleurs résultats? On sait que le saccharose se dissout assez bien dans l'alcool chaud: à 40° seulement, 100 cm³ d'alcool à 90° en dissolvent 2 gr. 3; le glucose est plus soluble encore: à l'ébullition, il s'en dissout 27 gr. 7 dans 100 parties d'alcool à 90°; et le lévulose, presque insoluble à froid, passe aisément en solution dans l'alcool bouillant même absolu. La difficulté n'était donc pas de dissoudre dans l'alcool les quelques grammes de ces divers hydrocarbones que renferment les organes. Elle résidait dans ce fait que même l'alcool fort entraînait en certains cas des principes non tributaires de l'invertine et s'hydrolysant sous l'action des acides dilués; tandis que, repris ensuite par l'eau froide, les tissus abandonnaient en-

core des principes non réducteurs. Il y avait lieu de penser à la présence simultanée de dextrines et de lévulosanes.

J'essayai de les séparer en me basant sur la solubilité assez grande de la lévulosane dans l'alcool aqueux. Je pus alors constater que l'alcool à 65—70° dissolvait la *totalité* des hydrocarbones solubles; car, traités ensuite par l'eau bouillante ou par l'eau froide, selon qu'il s'agissait d'organes exempts d'amidon ou riches en matière amylacée, les tissus ne livraient plus trace de sucres réducteurs ou non réducteurs.

La méthode s'en trouvait simplifiée d'autant; elle se ramenait à une simple extraction par l'alcool; après quoi, on pouvait tout de suite procéder au dosage de l'amidon.

Voici maintenant la série détaillée des opérations concernant :

1. l'extraction et le dosage des hydrates de carbone solubles;
2. le dosage de l'amidon.

1. *Extraction et dosage des hydrates de carbone solubles*

A. *Extraction.* — La méthode d'extraction des sucres par l'alcool est bien connue. Aussitôt après la récolte, les organes coupés en menus fragments sont introduits dans l'alcool fort bouillant. On épuise ensuite une deuxième et une troisième fois; c'est pour ces derniers traitements que j'ai employé l'alcool à 65-70°.

Les liquides d'épuisement, concentrés sous pression réduite, sont déféqués à l'acétate basique de plomb; il présente en effet sur l'acétate neutre l'avantage de fournir des liqueurs suffisamment décolorées pour permettre l'usage du polarimètre, même après action de l'acide chlorhydrique, et assez exemptes de matières protéiques pour qu'on puisse y doser le glucose par l'iode en milieu alcalin. On élimine l'excès de plomb par le carbonate de soude, puis on neutralise par l'acide acétique jusqu'à très légère réaction acide. La liqueur est prête alors pour les dosages.

B. *Dosage.* — Un premier dosage à la liqueur de Fehling fait connaître le *sucré réducteur*; en même temps une lecture au polarimètre donne la déviation initiale α_1 .

Le *saccharose* est calculé après action de l'invertine. On

détermine par réduction la quantité d'inverti produit; on en déduit aisément le saccharose correspondant. Une seconde lecture polarimétrique fournit une nouvelle déviation α_2 ; en divisant l'écart des deux lectures $\alpha_1 - \alpha_2$ par la variation de rotation (A), relative à une solution de saccharose à 1 %, on obtient le poids de sucre de canne (π), contenu dans 100 cm³ de la liqueur.

$$\pi = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{A}$$

Il est bien évident que A varie avec la température; on peut le calculer une fois pour toutes: en admettant comme pouvoirs rotatoires du saccharose, du glucose, et du lévulose, respectivement + 66,5, + 52 et - 101,38 + 0,56 t° (Jungfleisch et Grimbert), on obtient $A = 1.8498 - 0.0058t$.

Pour simplifier davantage encore, M. l'abbé Colin a dressé des tables à double entrée qui donnent directement, en fonction de la température, le poids du sucre en solution pour toutes les valeurs de $\alpha_1 - \alpha_2$ comprises entre 0° et 4° (1).

On est donc en possession, pour le dosage du saccharose, de deux méthodes indépendantes l'une de l'autre. Il est clair qu'elles se contrôlent, et qu'il y a lieu de soupçonner la présence d'un principe étranger au saccharose, mais tributaire comme lui de l'invertine, toutes les fois que les données acquises par réduction s'écartent des données fournies par voie optique.

Enfin, après hydrolyse par les acides étendus, quand la liqueur ne contient plus qu'un mélange du glucose et de fructose, ce qu'on vérifie aisément par la phénylhydrazine, un dernier dosage à la liqueur de Fehling permet d'évaluer en sucre interverti le poids des hydrates de carbones en solution; c'est la quantité ainsi trouvée que j'appelle *sucre total*. Une lecture au polarimètre fournit une troisième déviation α_3 . Deux cas se présentent: ou bien les résultats obtenus par *réduction* après l'hydrolyse acide sont identiques à ceux que l'on trouve après l'inversion diastasique: il s'agit dans ce cas d'un simple mélange de sucres réducteurs et de sucre cristallisable; ou bien les résultats sont différents, il

(1) Ces tables, en usage depuis plusieurs années au laboratoire de chimie biologique de l'Institut Catholique de Paris, ont été publiées au *Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie*, t. XXXIX, 1922, p. 258.

importe alors de déterminer la nature du principe hydrolysable par les acides.

Le calcul des pouvoirs rotatoires fournit déjà une indication précieuse. A l'aide de la formule générale:

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{\pi l}$$

dans laquelle π représente le poids *total* des hydrates de carbone exprimé en sucre interverti, on obtient le pouvoir rotatoire global direct $[\alpha_1]$, ou le pouvoir rotatoire résultant $[\alpha_2]$, selon que α désigne l'angle de rotation initial ou l'angle de rotation après action des acides. Bien entendu, $[\alpha_2]$ n'offre pas les mêmes garanties que $[\alpha_1]$, les lectures polarimétriques étant toujours quelque peu incertaines dès qu'il s'agit de liqueurs traitées par les acides; ce n'est pourtant pas une donnée négligeable puisque c'est, approximativement du moins, le pouvoir rotatoire du mélange de glucose et de fructose. Quand, par exemple, malgré la présence d'une proportion notable de saccharose et d'une petite quantité de sucres réducteurs où domine généralement le dextrose, $[\alpha_1]$ est *négatif*, et $[\alpha_2]$ très inférieur au pouvoir rotatoire du sucre interverti, on est en droit de conclure à l'existence d'une substance *lévogyre*, que les acides étendus transforment en lévulose.

L'analyse des produits d'hydrolyse permet de préciser davantage: on constate en effet qu'ils renferment en pareil cas un grand excès de fructose, comme le montrent les valeurs du rapport glucose : fructose, toujours très inférieures à l'unité. Toute la question est de calculer ce rapport: diverses méthodes le permettent qui ont l'avantage d'être indépendantes les unes des autres, et par suite de se contrôler.

a) Méthode optique. — Puisque la liqueur traitée par les acides, ne contient pas d'autres hydrates de carbone que le glucose et le fructose, on peut aisément calculer les poids G et F de ces deux sucres par le système suivant:

$$\pi = G + F$$

$$\alpha = \frac{1}{100} [+ 52 G + (- 101,38 + 0,56 t^{\circ}) F]$$

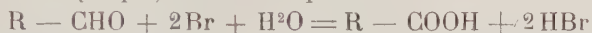
dans lequel π représente le sucre total trouvé par la liqueur cuprosodique, α l'angle de rotation après hydrolyse acide, et l la longueur du tube polarimétrique. Le rapport glucose: fructose se

trouve ainsi déterminé. On l'obtient immédiatement, en fonction de la température, à l'aide de tables dressées par M. l'abbé Colin (1), d'après la formule:

$$\frac{G}{F} = \frac{[\alpha] + 101,38 - 0,56 t^{\circ}}{52 - [\alpha]}$$

Il suffit donc de connaître le pouvoir rotatoire du mélange des deux sucres, lequel n'est autre que $[\alpha_2]$, ainsi que nous l'avons vu.

b) Oxydation du glucose par le brome. — En traitant à froid les liqueurs par une solution aqueuse de brome, on oxyde le sucre aldéhydique, suivant l'équation:



La réaction terminée, on élimine l'excès de brome par ébullition et l'on dose par réduction le sucre cétonique inaltéré. Le seul inconvénient de cette méthode est son extrême lenteur: il faut deux ou trois jours pour obtenir la transformation complète du glucose.

c) Oxydation du glucose par l'iode. — L'iode en milieu alcalin agit plus rapidement que le brome. On additionne la prise d'essai d'un certain volume de liqueur d'iode⁸ décinormale, tel que la quantité d'iode soit le triple de celle qui serait strictement nécessaire à l'oxydation, et d'un volume double d'une liqueur alcaline, renfermant par litre, 35 grammes de phosphate de soude (PO_4Na^2H) et 50 cm³ de soude normale. Après une heure, on acidifie légèrement par un acide fort, et l'on dose l'excès d'iode par une solution centinormale d'hyposulfite de soude. L'équation:



montre que le glucose et l'iode se correspondent molécule à molécule.

La méthode est très sensible. Malheureusement, outre l'oxydation principale portant sur le groupement aldéhydique, il se produit des oxydations secondaires intéressant les fonctions alcool du sucre; de plus l'iode se fixe aisément sur toutes sortes de substances. On arrive toutefois à protéger les fonctions alcool en employant comme liqueur alcaline, ainsi que l'ont indiqué H. Colin et O. Liévin, un mélange de soude et de phosphate diso-

(1) Ces tables ont été publiées au *Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie*, t. XL, 1923, p. 397.

dique, au lieu du carbonate de soude préconisé par Bougault; d'autre part, en déféquant à fond les liqueurs par l'extrait de Saturne, on arrive, exception faite pour les feuilles, à éliminer suffisamment les impuretés pour obtenir des résultats satisfaisants, bien que généralement un peu trop forts.

Aucun procédé, on le voit, n'est sans inconvénient. On peut toutefois conclure avec certitude quand les trois méthodes donnent pour le rapport glucose: fructose des nombres concordants, aux erreurs d'expérience près.

2. *Dosage de l'amidon*

Les hydrates de carbone solubles une fois éliminés par l'alcool, on aurait pu traiter directement les tissus par les acides dilués. Il m'a paru préférable toutefois de liquéfier par la takadiastase l'amidon préalablement transformé en empois; puis, après filtration et défécation à l'acétate basique de plomb, de poursuivre l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 1 %, jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire de la liqueur devienne égal à + 52. On élimine de la sorte l'erreur pouvant provenir d'une attaque partielle de la cellulose ou de certaines gommés par les acides; et d'autre part, peu importe dans ces conditions que l'action de l'enzyme soit complète (1), ou incomplète (2): tout l'amidon est dosé en *glucose*.

(1) DAVIS et DAISH: *Journ. of Agric. Sc.*, Vol. VI, Part. II, 1914, p. 152.

(2) HORTON: *Journ. of Agric. Sc.*, Vol. XI, Part. III, 1921, p. 240.

CHAPITRE I

LES HYDRATES DE CARBONE DES FEUILLES

Comme la feuille des dicotylédones, la feuille des Graminées comprend deux parties: le limbe, qui est à proprement parler l'organe assimilateur, et la gaine, que l'on peut comparer au pétiole; entourant la tige sur une grande longueur et se terminant à un nœud, elle est surtout un organe de conduction.

1° *Limbe*. — A quelque céréale que l'on s'adresse, jamais le parenchyme ne contient d'amidon. Après épuisement des tissus par l'alcool, le résidu repris par l'eau et traité par la diastase ne livre pas trace de sucre réducteur; la réaction à l'iode aussi bien que l'examen microscopique donnent constamment des résultats négatifs.

Les seuls hydrates de carbone que renferme le limbe sont le saccharose et ses produits d'hydrolyse: le pouvoir rotatoire direct $[\alpha_1]$, toujours positif, est assez élevé comparativement à ce que l'on observe généralement dans les limbes; l'action de l'invertine conduit aux mêmes conclusions que l'hydrolyse par les acides dilués: la déviation passe à gauche et le pouvoir rotatoire $[\alpha_2]$ se rapproche plus ou moins de celui du sucre interverti, suivant les proportions de glucose et de fructose qui constituent le réducteur (1).

Le tableau suivant indique, outre le pouvoir rotatoire direct $[\alpha_1]$, les proportions d'hydrates de carbone contenus dans 100 gr. d'*organes frais*: sucre total, sucres réducteurs, saccharose, lévulosanes. Il en sera toujours de même par la suite: mon des-

(1) H. COLIN et H. BELVAL: *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXV, 1922, p. 1111.

sein étant d'étudier l'évolution des hydrocarbones solubles au cours de la végétation, le rapport de chacun de ces principes au sucre total importe seul.

HYDRATES DE CARBONE DES FEUILLES DE BLÉ

(BLÉ DES ALLIÉS)

DATES DES RÉCOLTES	ORGANES ANALYSÉS	$[\alpha_1]$	SUCRE TOTAL °/°	SUCRES RÉDUCTEURS °/°	SACCHAROSE °/°	RÉDUCTEUR SUCRE TOTAL
5 Mai 1922	Feuilles de toute la plante	+ 55	2,84	0,68	2,04	0,24
18 Mai 1922	Feuilles { du sommet	+ 41	1,90	0,49	1,31	0,25
	{ de la base	+ 16	1,40	0,40	0,64	0,36
25 Mai 1922	Feuilles { du sommet	+ 45	1,32	0,52	0,76	0,39
	{ de la base	+ 39	0,84	0,25	0,56	0,29
29 Mai 1922	Feuilles { du sommet	+ 40	1,50	0,59	0,87	0,39
	{ de la base	+ 28	0,96	0,43	0,50	0,44
12 Juin 1922	Feuilles { du sommet	+ 43	2,39	0,70	1,61	0,29
	{ de la base	+ 34	1,60	0,56	0,98	0,35
1 ^{er} Juillet 1922	Feuilles du sommet	+ 30	2,95	0,73	2,11	0,24

2^o *Gaine*. — Nul doute que les gaines, riches encore en cellules vertes, n'assimilent, elles aussi, le carbone atmosphérique; toutefois elles servent surtout à conduire jusqu'à la tige les sucres élaborés dans le limbe.

Mais se bornent-elles à ce rôle d'intermédiaire, ou manifestent-elles une activité propre ? A cet égard, les diverses céréales ne se comportent pas de façon identique; et l'on est en présence de deux types différents.

Dans le maïs, la gaine ne contient jamais d'autres hydrocarbones que ceux qui lui sont délivrés par le limbe; seules les proportions respectives des sucres varient; le pouvoir rotatoire s'abaisse légèrement en même temps que s'élève le rapport du sucre réducteur au sucre total. Pareil fait n'offre rien de surprenant : c'est ainsi que les choses se passent normalement dans les végétaux dont les limbes élaborent du sucre de canne; au sujet de la

betterave, notamment, on a maintes fois signalé que « relativement au réducteur, le saccharose est plus abondant dans le limbe que dans le pétiole (1) ».

FEUILLES DE MAÏS

ANALYSES DES LIMBES, DES NERVURES ET DES GAINES

DATES DES RÉCOLTES	VARIÉTÉS ANALYSÉES	ORGANES ANALYSÉS	$[\alpha_1]$	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	RÉDUCTEUR SUCRE TOTAL	SACCHAROSE SUCRE TOTAL
11 Octob. 1917	Maïs dent de cheval	Nervures centrales	+ 29	2,58	1,70	0,83	0,65	0,32
31 Juillet 1918	Maïs nain hâtif	Limbes	+ 50	0,88	0,26	0,59	0,29	0,67
		Nervures centrales	+ 44	1,02	0,37	0,64	0,36	0,62
16 Août 1923	Maïs géant du Brésil	Limbes	+ 53	1,56	0,43	1,06	0,28	0,67
		Gainés	+ 43	0,57	0,32	0,24	0,56	0,42
3 Septem. 1923	Maïs géant du Brésil	Limbes	+ 52	3,10	0,77	2,21	0,25	0,71
		Gainés	+ 44	3,58	1,72	1,76	0,48	0,49

Il en va tout autrement du blé. Très vite, au cours du développement, d'importantes modifications se produisent : le pouvoir rotatoire direct $[\alpha_1]$, toujours inférieur à celui du limbe, s'abaisse jusqu'à devenir *négatif*; la sucrase ne produit plus qu'une inversion partielle; l'hydrolyse par les acides entraîne un nouveau recul de la déviation vers la gauche, accompagné d'une augmentation du pouvoir réducteur et le pouvoir rotatoire $[\alpha_2]$, nettement plus petit que celui du sucre interverti, indique la présence dans les produits d'hydrolyse d'une forte proportion de fructose.

(1) H. COLIN : Le saccharose dans la betterave; *Rev. Gén. Bot.*, t. 28, 1916, p. 368.

FEUILLES DE BLÉ

ANALYSES DES LIMBES ET DES GAINES

DATES DES RÉCOLTES	ORGANES ANALYSÉS	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVULOSANES	RÉDUCTEUR SUCRE TOTAL	SACCHAROSE SUCRE TOTAL
19 mai	(Limbes	+ 44	- 15	1,44	0,30	1,08	0	0,20	0,75
1923	(Gainés	+ 34		1,56	0,26	0,75	0,52	0,16	0,47
11 juin	(Limbes	+ 54	- 24	1,80	0,31	1,41	0	0,17	0,74
1923	(Gainés	- 11	- 62	4,68	0,85	1,20	2,56	0,18	0,25
19 juin	(Limbes	+ 54	- 21	2,45	0,49	1,86	0	0,20	0,75
1923	(Gainés	- 4	- 58	5,51	1,06	1,65	2,71	0,19	0,30

De toute évidence, les gaines renferment à côté du sucre cristallisable et du sucre réducteur, un principe *lévogyre*, qui sous l'action des acides dilués, donne une grande quantité de lévulose. Très vraisemblablement, il s'agit de la lévulosane que nous retrouverons désormais dans toutes les parties de la plante, aussi bien dans le blé que dans le seigle, l'orge et l'avoine.

Müntz l'avait déjà entrevue, puisqu'il trouvait du synanthrose dans les feuilles (1), sans préciser toutefois s'il s'agissait du limbe ou de la gaine. Il n'était pas sans intérêt, pourtant, d'étudier séparément ces deux organes. On met ainsi en relief une différence intéressante entre certaines céréales capables de produire la lévulosane dès le niveau de la gaine, c'est-à-dire en somme du pétiole, et diverses autres plantes, telles que le topinambour, la chicorée, le dahlia, chez lesquelles ni le limbe ni le pétiole ne contiennent jamais d'inuline (2).

Le dextrose n'est donc pas, comme l'ont cru Dehérain et Hébert, l'unique hydrocarbone des feuilles : abstraction faite des lévulosanes qui n'existent qu'en certains cas, le saccharose est toujours présent. Comment a-t-il pu passer inaperçu ? C'est là très certainement une question de technique : Dehérain et Hébert

(1) MÜNTZ : *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7^e Série, 1886, p. 45.

(2) H. COLIN : L'inuline chez les végétaux. *Rev. Gén. Bot.*, t. XXXI, 1919, pp. 182, 238, 277.

n'épuisaient les tissus qu'après *dessication à l'étuve*; pour peu que l'opération ait été lente, les diastases, très abondantes dans les feuilles, ont eu le temps d'agir sur les sucres non réducteurs : saccharose et lévulosanes, et l'on s'explique que les tissus, au moment de l'analyse, ne renferment plus qu'un mélange de dextrose et de lévulose. A moins de pouvoir dessécher les organes très rapidement, le traitement des plantes par l'alcool bouillant, selon la méthode de Bourquelot, s'impose absolument.

Le glucose est-il le « premier produit de l'assimilation chlorophyllienne » ? Dans ce cas, le saccharose proviendrait uniquement de la condensation du glucose élaboré directement sous l'action de la lumière : le limbe des feuilles devrait par suite se montrer très riche en sucre réducteur et plus pauvre en sucre de canne, tandis que la gaine renfermerait relativement moins de sucre réducteur et plus de saccharose. Le contraire aura lieu si l'on admet que les cellules vertes fabriquent du premier coup le sucre cristallisable; aussitôt formé, celui-ci, en effet, s'intervertira partiellement sous l'action de la sucrase et ceux des produits d'inversion qui ne seront pas utilisés sur place émigreront vers la tige avec le saccharose non hydrolysé; d'autre part, l'inversion se continuant à mesure que les sucres progressent, on devra trouver dans les différents organes une proportion de sucres réducteurs d'autant plus grande que les analyses porteront sur des parties plus éloignées du limbe.

C'est ainsi que les choses se passent dans la betterave où les cellules chlorophylliennes élaborent directement le saccharose; c'est également ce qui a lieu dans le maïs et dans le blé : le limbe des feuilles contient toujours une proportion de saccharose supérieure à celle de la gaine.

On doit s'attendre, dès lors, à voir les sucres réducteurs augmenter d'importance dans la gaine. De fait, pour ce qui est du maïs, le rapport des sucres réducteurs au sucre total est notablement plus élevé dans la gaine et même dans les nervures que dans le limbe. La feuille de maïs est de tout point comparable à la feuille de betterave : *le saccharose est le premier produit de l'assimilation chlorophyllienne*.

En peut-on dire autant du blé ? Il est assez curieux de constater que le rapport des sucres réducteurs au sucre total ne varie

pas sensiblement dans les différentes régions de la feuille, alors que le rapport du saccharose au sucre total diminue du limbe à la gaine. La disparition du sucre de canne ne peut être mise en doute; par ailleurs on ne le retrouve pas dans la gaine sous forme de sucre interverti; on y décèle, par contre, avec la plus grande facilité, un corps nouveau, la lévulosane, qui ne se rencontre ni dans le maïs ni dans la betterave: de toute évidence, c'est aux dépens des hexoses issus du sucre cristallisable que s'élabore ce principe lévogyre. Ce phénomène de condensation mis à part, la feuille de blé se comporte comme la feuille de maïs; et là encore, *le saccharose est le premier produit de l'assimilation chlorophyllienne.*



LES HYDRATES DE CARBONE DES TIGES

Le saccharose, élaboré par le parenchyme vert des feuilles, progresse en s'hydrolysant de proche en proche tout le long de la gaine : c'est donc un mélange de sucre de canne et de sucre interverti que reçoit la tige ; seule voie de communication entre les feuilles et l'épi, elle est avant tout un *organe de conduction* ; son rôle essentiel est de permettre aux substances hydrocarbonées de parvenir jusqu'aux grains.

Mais l'épi se forme relativement tard ; et pendant une période assez longue, les hydrates de carbone délivrés sans cesse par les feuilles, dépassant largement les besoins de la tige, s'accumulent dans les tissus, où ils se condensent ; de ce point de vue, la tige peut être considérée comme un *organe de réserve*.

Il nous faut donc étudier le mécanisme de la mise en réserve des sucres, puis celui de leur migration vers l'épi ; auparavant il importe de déterminer avec exactitude la nature des hydrocarbures solubles présents dans la tige à tous les degrés du développement.

1. *Nature des hydrates de carbone des tiges*

A. *Blé*. — Pendant les premières semaines de la végétation, tant que la hauteur des tiges ne dépasse pas 50 à 60 cm., les tissus ne renferment pas autre chose qu'un mélange de glucose, de fructose et de sucre de canne. Le pouvoir rotatoire direct $[\alpha_1]$, toujours positif, est toutefois inférieur à celui des feuilles, l'inversion du saccharose se poursuivant sans cesse à mesure qu'on s'éloigne du limbe. Dans tous les cas, l'hydrolyse acide conduit aux mêmes résultats que l'hydrolyse diastasique.

Mais un phénomène analogue à celui que nous avons déjà signalé dans la gaine ne tarde pas à se produire. Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$, constamment voisin de $+20$ pendant la période précédente, ne cesse de s'abaisser jusqu'à devenir *négatif*, en même temps que la proportion des hydrocarbures non réducteurs devient de plus en plus grande.

Quels sont ces principes non réducteurs ?

Evidemment, il ne peut être question de dextrines, comme le prétendait Hébert; même en admettant leur présence dans les tiges, l'alcool à 65-70° n'aurait pu en dissoudre qu'une très faible proportion, et on aurait dû les trouver plus abondantes, après épuisement par l'alcool, dans les extractions aqueuses. Or, l'alcool à 65-70° entraînait la totalité des hydrocarbures solubles. Bien plus, l'absence d'amidon dans les tissus permettait de traiter directement les organes par l'eau bouillante : les dextrines alors ne pouvaient passer inaperçues, et l'on avait là, en outre, un excellent contrôle de la méthode d'extraction par l'alcool.

Quel que soit le mode d'épuisement employé, on a toujours constaté le même phénomène : $[\alpha]_D$ s'abaisse constamment à mesure que croît la proportion des principes non réducteurs. Dans ces conditions, la présence de dextrines dans les tissus de la tige est absolument inadmissible.

S'agit-il du saccharose, comme le pensait Dehérain ? On ne s'expliquerait pas davantage le pouvoir rotatoire négatif de liqueurs contenant, à côté de petites quantités de sucre réducteur, un grand excès de sucre cristallisable.

Le saccharose existe néanmoins. La sucrase en effet se montre toujours active. Mais l'inversion n'est pas totale : l'hydrolyse par les acides dilués provoque un nouveau recul de la déviation vers la gauche et une augmentation du pouvoir réducteur. La présence d'une substance *lévoogyre* n'est pas douteuse : plus elle est abondante, plus $[\alpha]_D$ est faible et plus le fructose l'emporte sur le glucose dans les produits d'hydrolyse (1).

(1) H. COLIN et H. BELVAL : *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXV, 1922, p. 1441.

ÉVOLUTION DES PRINCIPES HYDROCARBONÉS SOLUBLES DES TIGES DE BLÉ

(BLÉ DES ALLIÉS)

DATES DES RÉCOLTES	ORGANES ANALYSÉS	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$ $t = 16^\circ$	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVULOSANES	GLUCOSE FRUCTOSE
1922								
12 Mai	MOITIÉ (supérieure)	+ 20	- 2	1,12	0,86	0,24	0	1,66
	(inférieure)	+ 18	- 6	1,21	0,94	0,26	0	1,48
18 Mai	MOITIÉ (supérieure)	+ 22	- 16	1,52	0,79	0,69	0	1,14
	(inférieure)	+ 20	- 6	2,10	1,52	0,56	0	1,48
25 Mai	MOITIÉ (supérieure)	+ 24	+ 7	1,48	1,96	0,50	0	2,20
	(inférieure)	+ 14	- 2	2,07	1,69	0,36	0	1,66
29 Mai	MOITIÉ (supérieure)	+ 17	- 15	3,90	2,33	0,81	0,72	1,14
	(inférieure)	+ 10	- 4	2,79	2,31	0,45	0	1,57
12 Juin	MOITIÉ (supérieure)	+ 13	- 13	4,55	2,01	0,89	1,59	1,21
	(inférieure)	+ 17		3,80	2,16	1,55	0	
1 ^{er} Juillet	MOITIÉ (supérieure)	0	- 57	8,10	0,81	3,82	3,27	0,33
	(inférieure)	- 7	- 60	8,74	1,20	2,33	5,08	0,28
1923								
19 Mai	Tiges entières	+ 22	- 26	3,75	1,33	0,96	1,41	0,84
11 Juin	Tiges entières	+ 7	- 37	6,20	1,88	1,68	2,55	0,61
19 Juin	Tiges entières	+ 10	- 44	8,66	2,12	2,77	3,62	0,50
26 Juin	Tiges entières	+ 4	- 51	6,32	1,17	1,69	3,37	0,39
2 Juillet	Tiges entières	+ 2	- 55	6,82	0,83	2,28	3,58	0,34
11 Juillet	Tiges entières	- 9	- 53	5,67	0,96	1,56	3,07	0,37
13 Juillet	MOITIÉ (supérieure)	+ 3	- 50	3,52	0,60	1,68	1,14	0,41
	(inférieure)	- 12	- 60	5,74	1,55	1,52	2,58	0,28
17 Juillet	Tiges entières	- 23	- 61	3,84	1,72	0,93	1,14	0,27
20 Juillet	MOITIÉ (supérieure)	+ 18	- 33	1,80	0,65	0,82	0,28	0,69
	(inférieure)	- 10	- 51	3,00	1,40	0,86	0,79	0,39
28 Juillet	Tiges entières	- 55	- 64	0,68	0,56	0,11	0	0,22

Il convient d'ajouter que, du fait de la présence des lévulosanes dans la tige, le groupe des blés offre la plus grande homogénéité, qu'il s'agisse des blés tendres ou des blés durs, des variétés sélectionnées ou des types rustiques : blé de Pologne, Epeautre, Amidonnier, Engrain commun, *Triticum dicoccoides*.

ANALYSES DES TIGES DES DIVERSES VARIÉTÉS DE BLÉ
récoltées en juillet 1923

NOM DE LA VARIÉTÉ	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$ $t = 25^\circ$	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVULOSANES
Blé tendre	+ 10	— 47	3,74	0,66	1,56	1,42
<i>Triticum turgidum</i>	+ 17	— 36	2,74	0,73	0,97	0,96
<i>Triticum durum Médéah</i>	0	— 53	5,62	0,61	2,17	2,74
Blé dur du Wallaga	— 1	— 53	4,98	0,55	1,40	2,94
<i>Triticum Polonicum</i>	+ 8	— 44	2,20	0,28	0,98	0,88
Epeautre	+ 1	— 47	4,42	1,12	1,20	2,03
Amidonnier	— 2	— 51	5,80	0,75	1,83	3,12
Engrain commun	— 1	— 50	4,65	1,22	1,30	2,07
<i>Triticum dicoccoides</i>	— 4	— 58	4,40	0,35	1,62	2,34

B. Seigle, Orge, Avoine. — Pas plus que dans le blé on ne trouve trace de dextrines dans les tiges du seigle, de l'orge ou de l'avoine; le saccharose, toujours présent, n'est pas cependant le seul hydrate de carbone non réducteur : qu'on épuise les tissus par l'alcool à 65-70° ou par l'eau bouillante, on obtient des résultats identiques : $[\alpha_1]$ décroît à mesure que les principes non tributaires de la sucrase deviennent plus abondants; corrélativement, après hydrolyse par les acides, le pouvoir rotatoire $[\alpha_2]$ possède des valeurs de plus en plus faibles, et toujours très inférieures à celle du sucre interverti.

Aucun de ces faits n'est compatible avec l'existence des dextrines ou du seul saccharose; ils s'expliquent au contraire parfaitement par la présence d'une substance lévogyre, livrant du fructose sous l'action des acides étendus (1).

(1) H. COLIN et H. BELVAL : C. R. Ac. Sc., t. CLXXVII, 1923, p. 973.

ÉVOLUTION DES PRINCIPES HYDROCARBONES SOLUBLES
DES TIGES DE SEIGLE, D'ORGE ET D'AVOINE

DATES DES RÉCOLTES	ORGANES ANALYSÉS	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ $t = 16^\circ$	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVULOSANES	GLUCOSE	FRUCTOSE
SEIGLE GÉANT DE RUSSIE									
12 mai	Tiges entières.	+ 11	- 30	3,52	1,49	1,43	0,84	0,75	
17 mai	Tiges entières.	+ 14	- 36	4,70	1,41	1,00	2,20	0,63	
25 mai	Tiges entières.	+ 2	- 46	3,70	1,06	0,84	1,75	0,46	
1 ^{er} juin	Moitié (supérieure	+ 6	- 42	3,20	0,37	0,96	1,81	0,53	
	inférieure	- 3	- 55	5,70	0,57	1,21	3,85	0,34	
7 juin	Moitié (supérieure	0	- 52	3,66	0,38	0,86	2,37	0,38	
	inférieure	- 2	- 57	5,88	0,65	1,32	3,83	0,32	
15 juin	Moitié (supérieure	- 5	- 59	5,35	0,35	1,52	3,42	0,29	
	inférieure	- 10	- 67	6,44	0,38	1,32	3,66	0,21	
21 juin	Tiges entières	- 9	- 64	5,84	0,58	1,16	4,04	0,24	
29 juin	Tiges entières	- 23	- 68	7,48	0,71	1,07	5,64	0,20	
7 juillet	Moitié (supérieure	- 22	- 70	3,39	0,85	1,04	1,44	0,18	
	inférieure	- 32	- 72	5,38	1,92	0,40	3,04	0,16	
13 juillet	Tiges entières	- 24	- 53	3,04	1,96	1,02	traces	0,36	
20 juillet	Tiges entières	- 33	- 50	0,54	0,44	0,09	0	0,41	
26 juillet	Tiges entières	- 33	- 48	0,96	0,77	0,18	0	0,44	
AVOINE NOIRE D'HIVER									
15 juin	Tiges entières	+ 6	- 41	7,10	1,53	2,00	3,46	0,54	
21 juin	Tiges entières	+ 2	- 53	6,86	1,56	1,76	3,44	0,36	
29 juin	Tiges entières	0	- 54	8,00	0,97	2,61	4,30	0,35	
26 juillet	Tiges entières	- 5	- 51	2,64	1,05	0,98	0,55	0,39	
ORGE CARRÉE DE PRINTEMPS									
26 juin	Tiges entières	- 10	- 63	4,74	0,61	1,15	2,91	0,25	
2 juillet	Tiges entières	- 9	- 61	3,80	0,72	0,97	2,06	0,27	

L'examen des tableaux précédents montre que, après traitement par les acides, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ des liqueurs est peu élevé et peut même s'abaisser au-dessous de -50 . On pourrait donc conclure à la présence dans les produits d'hydrolyse d'un excès

de fructose, si l'on avait la certitude que l'acide n'agit pas sur des substances étrangères aux hydrates de carbone. Ce n'est pas le cas; les lectures polarimétriques effectuées sur des liqueurs hydrolysées par l'acide chlorhydrique ne donnent que des résultats incertains; par suite, les valeurs du rapport glucose : fructose, déterminées à partie de ces lectures, demeurent sujettes à caution, et demandent d'être vérifiées par des méthodes indépendantes de toute donnée optique; ainsi que je l'ai dit dans l'exposé de la technique, j'ai employé les méthodes d'oxydation du glucose par l'iode en milieu alcalin et par le brome.

J'ai groupé ci-dessous quelques-uns des résultats obtenus; on verra qu'ils concordent suffisamment, bien que le rapport calculé par la méthode à l'iode soit généralement un peu plus élevé, comme il fallait s'y attendre.

VALEURS DU RAPPORT $\frac{\text{GLUCOSE}}{\text{FRUCTOSE}}$
DANS LES PRODUITS D'HYDROLYSE DES HYDROCARBONES SOLUBLES
EXTRAITS DES TIGES

DATES DES RÉCOLTES	ORGANES ANALYSÉS	$[\alpha_D]$ t = 16°	MÉTHODE OPTIQUE	MÉTHODE A L'IODE	MÉTHODE AU BROME
BLÉ DES ALLIÉS					
26 Juin	Tiges entières	— 51	0,39	0,42	0,38
2 Juillet	Tiges entières	— 55	0,34	0,38	0,40
SEIGLE GÉANT DE RUSSIE					
15 Juin	Moitié { supérieure	— 59	0,29	0,36	0,32
	{ inférieure	— 67	0,21	0,33	0,26
29 Juin	Tiges entières	— 68	0,20	0,20	0,20
7 Juillet	Moitié { supérieure	— 70	0,18	0,25	
	{ inférieure	— 72	0,16	0,16	
AVOINE NOIRE D'HIVER					
15 Juin	Tiges entières	— 41	0,54	0,56	0,56
29 Juin	Tiges entières	— 41	0,35	0,34	0,40
ORGE CARRÉE DE PRINTEMPS					
26 Juin	Tiges entières	— 63	0,25	0,28	0,28

La nature cétonique de l'hexose libéré sous l'action des acides ne saurait être mise en doute, et la présence d'une lévulosane dans les tiges de blé, de seigle, d'orge et d'avoine est incontestable. Müntz n'était donc pas loin de la vérité quand il affirmait l'existence du synanthrose dans les tiges de ces diverses céréales; il en était en tous cas beaucoup plus près que Hébert et Maquenne, d'après lesquels les principes non réducteurs des tiges seraient exclusivement formés de dextrines.

Toutefois, depuis les travaux de Tanret, il ne peut plus être question de synanthrose, celui-ci n'étant qu'un mélange de saccharose et de lévulosanes. S'agit-il du sécalose retiré des tiges de seigle par Schulze et Francfurt, ou de la lévosine découverte dans les grains par Tanret, ou enfin de quelque lévulosane analogue ?

Toutes les céréales renferment-elles dans leurs tiges le même principe ? A moins d'avoir isolé ces hydrates de carbone à l'état de pureté, travail qui sortait du cadre de mes recherches, il est impossible de répondre à ces questions ? C'est pourquoi, afin de ne rien préjuger, je me suis borné à ranger sous le terme général de « lévulosane » les hydrocarbones non réducteurs sur lesquels la sucrase demeure sans action mais qui, traités par les acides étendus bouillants, donnent du fructose.

C. *Maïs, Sarrazin*. — Les tiges renferment toujours, outre les sucres réducteurs, une proportion plus ou moins forte de sucre non réducteur; et l'on constate que le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ est d'autant plus élevé que ce dernier principe est plus abondant.

Pareil fait suppose évidemment la présence d'une substance dextrogyre; mais on ne peut dire à priori s'il s'agit de dextrines, de saccharose, ou d'un mélange des deux; bien plus, on pourrait même concevoir un mélange de lévulosane, de dextrine et de saccharose possédant un pouvoir rotatoire positif. Seule, la comparaison entre les dosages effectués par réduction après l'hydrolyse acide et après l'hydrolyse par la sucrase permet de conclure: si la quantité de cuivre réduit est plus grande après l'inversion acide qu'après l'inversion diastasique, il existe une substance étrangère au saccharose; si, dans les deux cas, les résultats sont identiques, il ne peut être question que du sucre cris-

tallisable. C'est précisément ce qui a lieu, que les tissus aient été épuisés par l'alcool ou par l'eau bouillante.

Par conséquent, les tiges de maïs et de sarrasin ne renferment pas d'autre hydrate de carbone non réducteur que le sucre de canne : elles se rapprochent des tiges de blé, de seigle, d'orge et d'avoine par l'absence complète de dextrine; elles en diffèrent nettement du fait qu'elles ne contiennent pas trace de lévulosane.

2. *Accumulation des hydrates de carbone dans les tiges*

Depuis le moment où, les réserves du grain étant épuisées, la plante doit se suffire à elle-même, jusqu'à l'apparition des épis, on voit la tige s'enrichir constamment en hydrates de carbone. C'est en effet une période d'assimilation intense; les feuilles ont leur plein épanouissement, en sorte que la formation des matières hydrocarbonées dépasse de beaucoup les besoins de l'organisme.

Commencée déjà dans la gaine, l'inversion du saccharose fourni par les limbes se continue dans la tige; pendant les premières semaines de la végétation, qu'il s'agisse du blé ou du maïs, le rapport des sucres réducteurs au saccharose est toujours bien supérieur à l'unité. Il diminue par la suite; la proportion des hydrocarbones non réducteurs va sans cesse en croissant, tandis que les hexoses deviennent de moins en moins abondants.

Manifestement, une polymérisation se produit, qui aboutit, dans le maïs, à l'élaboration du saccharose et, dans le blé, à la formation de lévulosanes principalement. Il en résulte un abaissement de la pression osmotique et les cellules se trouvent capables de contenir une plus grande quantité de substances hydrocarbonées, conformément à la loi de Maquenne (1) : « Tout corps soluble peut s'accumuler en un point de l'organisme vivant quand sa formation en ce point donne lieu à un abaissement de la pression osmotique ». Aussi bien la condensation des hexoses à l'état de sucre cristallisable est un fait banal : Brown et Morris l'ont constaté dans les embryons d'orge placés sur une solution de

(1) MAQUENNE : *Précis de Physiologie végétale*, p. 142.

HYDRATES DE CARBONE DES TIGES DE MAÏS ET DE SARRAZIN

DANS LES CÉRÉALES

37

DATES DES RÉCOLTES	VARIÉTÉS ANALYSÉES	ORGANES ANALYSÉS	$[\alpha_D]$	$[\alpha_D]$ $t=20^\circ$	SUCRE TOTAL	SUCRES	RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	GLUCOSE	FUCTOSE	RÉDUCTEUR	SACCHAROSE
MAÏS												
11 Octobre 1917	Maïs dent de cheval	Tiges (sommet) (base)	+ 3 + 40	- 16 - 10	3, 26 3, 82	2, 39 1, 72	0, 82 1, 99	1, 08 1, 28	1, 08 1, 28		2, 91 0, 87	
31 Jui let 1918	Maïs sucré, nain hâif	Tiges (sommet) (milieu) (base)	+ 5 + 11 + 43	- 14 - 15 - 17	2, 75 2, 12 1, 16	2, 08 1, 43 0, 42	0, 54 0, 65 0, 70	1, 14 1, 10 0, 99	1, 14 1, 10 0, 99		3, 85 2, 20 0, 60	
16 Août 1923		Tiges (sommet) (base)	+ 6 + 15	- 9 - 9	2, 31 1, 10	1, 94 0, 75	0, 35 0, 33	1, 32 1, 32	1, 32 1, 32		5, 54 2, 27	
3 Septembre 1923	Maïs géant du Brésil	(Tiges) (sommet) (base)	+ 29 + 46	- 13 - 13	4, 37 3, 14	2, 33 0, 89	2, 03 2, 14	1, 17 1, 17	1, 17 1, 17		1, 14 0, 41	
28 Août 1923	Maïs nain précoce de To larø	Tiges entières	+ 59	- 15	4, 40	0, 35	3, 84	1, 10	1, 10		0, 09	
SARRAZIN												
30 Juillet 1923	<i>Polygonum Fagopyrum</i>	Tiges (sommet) (base)	+ 28 + 19	- 10 - 12	0, 22 0, 38	0, 12 0, 25	0, 09 0, 12	1, 28 1, 21	1, 28 1, 21		1, 33 2, 08	
15 Septembre 1923	id id	Tiges entières	+ 27	- 16	0, 21	0, 10	0, 10	1, 08	1, 08		1, 00	

glucose; Lindet (1), de son côté, a montré que, dans l'orge germée, le sucre cristallisable se forme aux dépens de l'amidon, ce qui n'est possible qu'après hydrolyse de ce dernier à l'état de dextrose; plus récemment enfin, Berthelot et Trannoy (2) observaient dans les tiges de sorgho la production de sucre de canne à partir des sucres simples.

La présence de produits de condensation dans les tiges des céréales n'offre donc rien que de très normal; ce qui est remarquable, c'est la différence que l'on constate dans la nature de ces produits. A partir des mêmes hexoses, les tiges de maïs n'élaborent que du saccharose; celles du blé, du seigle, de l'orge et de l'avoine fabriquent en outre, et en bien plus grande quantité, des principes lévogyres.

On sait d'ailleurs qu'on a tenté de tirer parti de la richesse de la tige de maïs en sucre cristallisable. Payssé (3) rapporte avoir vu, dès 1806, du sucre de maïs fabriqué par le docteur Nairhold, de Gratz (Styrie); mais alors que Nairhold prétendait qu'il fallait attendre la maturité pour obtenir le meilleur résultat, Burger (4) (1811) établissait que « c'est lorsque la plante a pris tout son accroissement et que la fleur est formée que le sucre se trouve en plus grande abondance... Quand le grain se forme, la plus grande partie de la matière sucrée disparaît ». C'est vraisemblablement cette observation qui détermina Pallas (5) (1839) à supprimer les parties florales pour empêcher le départ des sucres; il aurait obtenu, par ce moyen, des rendements allant jusqu'à 11 p. 100. Après lui, Stewart, en Amérique, affirmait avoir atteint, par la même méthode, une teneur en sucre de 13 et même 17 p. 100 (6). Malheureusement, les sucres réducteurs, toujours bien plus abondants que dans la betterave ou la canne à sucre, entravent la cristallisation du saccharose et ne permettent pas d'obtenir autre chose que des sirops mal cristallisés.

Vraisemblablement, la castration augmenterait la richesse en

(1) LINDET : *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVII, 1893, p. 668.

(2) BERTHELOT et TRANNOY : *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXVI, 1918, p. 824.

(3) PAYSSÉ : *Bull. de Pharm.*, t. IV, 1812, p. 521.

(4) BURGER : *Bull. de Pharm.*, t. XXXI, 1811, p. 279.

(5) Cf. *C. R. Ac. Sc.*, t. XV, 1842, p. 523.

(6) Ph. de VILMORIN et F. LEVALLOIS : Contribution à l'Histoire du sucre de maïs, *Rev. Scientif.*, 1913, p. 397.

lévulosanes des tiges de céréales. Toutefois, le procédé qui réussit avec le maïs ne paraît pas absolument général, si l'on en croit Berthelot et Trannoy (1) qui nient absolument l'enrichissement en saccharose des tiges de sorgho châtrées. Une vieille expérience de DéhéRAIN et Dupont (2) semble bien indiquer que le blé se comporte comme le maïs « on a coupé les épis d'un certain nombre de pieds de blé, le 19 juillet à 8 heures du matin; le 20 juillet, on a récolté les tiges ainsi mutilées et, en même temps, on a prélevé un nombre égal de tiges encore munies de leurs épis que l'on a séparés pour ne soumettre à l'analyse que les tiges ». Voici quelles ont été les quantités de sucres, réducteurs et non réducteurs, pour 100 gr. de matière sèche.

	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SUCRES NON RÉDUCTEURS
Tiges dont les épis ont été coupés	5,94	1,33	4,61
Tiges ayant conservé leurs épis	1,63	1,40	0,23

Quoi qu'il en soit, les tiges des céréales, en raison de la présence dans leurs tissus d'hydrates de carbone à grosses molécules peuvent être considérées comme de *véritables organes de réserve*. Les matières hydrocarbonées solubles ne s'y accumulent toutefois que d'une manière tout à fait *transitoire*, en attendant d'être utilisées pour l'élaboration de l'amidon, lors de l'apparition des épis.

3. Migration des réserves de la tige vers les grains

La formation des épis modifie profondément le régime de la mise en réserve. Au moment où l'épi commence à se différencier, les feuilles assimilent encore énergiquement, mais les hydrates de carbone délivrés par le parenchyme vert servent pour la plupart à l'élaboration des nouveaux tissus, ou bien sont brûlés dans les organes floraux qui respirent toujours très activement. L'excès s'accumule dans la tige qui continue de s'enrichir quelque peu.

(1) BERTHELOT et TRANNOY : C. R. Ac. Sc., t. CLXVI, 1918, p. 907.

(2) DEHÉRAIN et DUPONT : C. R. Ac. Sc., t. CXXXIII, 1901, p. 771.

Mais bientôt la plante commence à se dessécher : les feuilles de la base disparaissent les premières et les feuilles du sommet restent seules actives. Or, c'est précisément à cette époque que les grains se développent avec le plus de rapidité. L'assimilation chlorophyllienne étant insuffisante, la plante fait appel aux réserves de la tige; un courant d'émigration vers les grains se produit, qui ne cessera désormais qu'à la maturité : plus la saison avance, plus la tige se vide, en sorte que, lors de la moisson, elle ne renferme guère que des traces de principes solubles.

Au cours de cette migration, et ceci est vrai du maïs comme des autres céréales, *la proportion des sucres réducteurs augmente constamment*, en même temps que diminue la proportion de saccharose et de lévulosanes. Sans aucun doute, les polyoses ne cheminent pas tels quels vers l'épi, ils se transforment; arrivés dans la tige principalement à l'état d'hexoses, c'est encore à l'état de sucres simples qu'ils la quittent. Pareil fait n'est d'ailleurs pas particulier aux graminées; chez tous les végétaux, en effet, le déplacement des réserves hydrocarbonées s'accompagne d'une transformation en glucose et fructose : dans la betterave de seconde année, par exemple, on voit le saccharose « s'élever dans la tige en s'hydrolysant de proche en proche » (1); dans le topinambour, à l'époque de la germination, c'est sous forme de sucres réducteurs que l'inuline passe dans la tige; il en est de même de la scilline des bulbes de jacinthe.

Rachis. — On s'attendrait dès lors à voir les hexoses prédominer dans le rachis; de fait, dans le maïs, le rapport des sucres réducteurs au saccharose est toujours de beaucoup supérieur à l'unité et, en raison de cet excès d'hexoses, le pouvoir rotatoire demeure voisin de zéro. Mais il ne faut pas oublier que les épis femelles non seulement s'échelonnent tout le long de la tige, mais sont en dehors de l'axe et portés par un pédoncule assez long : rachis et tige sont deux organes absolument distincts. Il en est bien autrement dans le blé : l'épi est unique et ce qu'on désigne sous le nom de rachis n'est pas autre chose que l'extrémité supérieure de la tige; ici, pas de pédoncule formant transition entre

(1) H. COLIN : Le saccharose dans la betterave. *Rev. Gén. Bot.*, t. XXIX, 1917. p. 91.

la tige et le rachis; on peut dire que les grains sont insérés directement sur la tige. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner si le rachis présente à peu près la même composition que la tige: l'amidon et les dextrines font constamment défaut; les sucres réducteurs, le saccharose et les lévulosanes constituent seuls la réserve hydrocarbonée soluble. De toute évidence, celle-ci comprend les principes délivrés par les feuilles que le rachis utilise à sa façon, et aussi les produits d'hydrolyse qui émigrent des régions inférieures, sans qu'on puisse faire la part de ce qui provient des feuilles et de ce qui provient de la tige. Tout ce que l'on peut affirmer, c'est que le rachis est, relativement à la tige, plus riche en hexoses et plus pauvre en lévulosanes; il contient par contre, une proportion plus grande de saccharose.

COMPARAISON ENTRE LA TIGE ET LE RACHIS DANS LE BLÉ ET LE MAÏS

DATES DES RÉCOLTES	VARIÉTÉS ANALYSÉES	ORGANES ANALYSÉS	[α_1]	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVULOSES	
BLÉ								
2 Juillet (	Blé des Alliés	Rachis	+ 16	2,80	0,97	1,04	0,72	
1923 (		Tiges entières	+ 2	6,82	0,83	2,28	3,58	
11 Juillet (		Rachis	+ 26	3,29	1,12	1,58	0,50	
1923 (		Tiges entières	- 9	5,67	0,96	1,56	3,07	
20 Juillet (		Rachis	+ 28	2,24	0,92	0,85	0,42	
1923 (		Tiges {	sommet	+ 18	1,80	0,65	0,82	0,28
			base	- 10	3,00	1,40	0,86	0,79
MAÏS								
11 Octob. 1917	Maïs dent de cheval	Rachis	+ 2	3,87	3,40	0,73	0	
3 Sept. 1923	Maïs géant du Brésil	Rachis	+ 3	5,65	4,76	0,84	0	
		Péduncules des épis	0	5,26	4,52	0,70	0	
		Tiges {	sommet	+ 29	4,37	2,33	2,03	0
		base	+ 46	3,14	0,89	2,14	0	

On ne manquera pas de remarquer que, chez le blé, le pouvoir

rotatoire $[\alpha_1]$ est toujours plus élevé dans le rachis que dans la tige; la raison en est que, de la base au sommet, le suc s'appauvrit en principes lévogyres et s'enrichit en saccharose. Mais alors il semblerait que le lévulose issu de la lévulosane dût abaisser sensiblement les valeurs du pouvoir rotatoire, en dépit même de la présence du sucre de canne. Il ne faut pas oublier toutefois qu'il s'agit ici d'organes en voie de formation rapide; il pourrait donc se faire que le fructose fût utilisé de préférence au glucose; il est rare, en outre, que les sucres en cheminant dans les tissus, ne subissent aucune transformation; l'isomérisation du sucre cétonique en sucre aldéhydique est également possible. D'ailleurs, l'accroissement des valeurs du pouvoir rotatoire, à mesure qu'on s'éloigne du siège de la réserve, est constant dans les plantes à lévulosanes; dans le topinambour, à l'époque où l'inuline quitte le tubercule pour pénétrer dans la tige, « le glucose est prépondérant dans le réducteur... fait digne de remarque si l'on observe que la tige à ses débuts ne s'alimente qu'au tubercule qui renferme un grand excès de lévulose » (1); de même dans l'*Endymion nutans*, alors que la réserve hydrocarbonée du bulbe est exclusivement formée de scilline, le suc des jeunes pousses, bien avant l'apparition des premières feuilles, possède déjà un pouvoir rotatoire nettement positif.

Quoi qu'il en soit d'ailleurs des vicissitudes de la réserve soluble au cours de sa migration vers l'épi, il est certain que les hydrates de carbone quittent la tige à l'état de sucres réducteurs; il n'existe néanmoins aucune raison d'interdire l'accès des grains aux hydrocarbones non réducteurs: outre le mélange d'hexoses, le grain de maïs reçoit sans aucun doute de petites quantités de saccharose, le grain de blé de petites quantités de saccharose et de lévulosanes. Il nous reste à examiner quel est le sort de ces principes dans les grains.

(1) H. COLIN: L'inuline chez les végétaux, *Rev. Gén. Bot.*, t. XXXI, 1919, p. 235.

CHAPITRE III

LES HYDRATES DE CARBONE DES GRAINS

Tous les physiologistes s'accordent à considérer l'amidon comme un produit de condensation des hydrates de carbone solubles délivrés à l'épi par la tige. Mais s'agit-il d'analyser le processus de la synthèse, les opinions diffèrent profondément selon les idées que chacun se fait de la nature de ces principes solubles. Quels sont-ils ? Evidemment, on ne les recherchera ni dans les grains parvenus à la maturité, ni, a fortiori, dans la farine; on s'adressera de préférence aux grains à peine formés ne contenant que très peu d'amidon. C'est, il faut l'avouer, une besogne pénible que de séparer des glumes qui les enveloppent les ovules récemment fécondés; elle s'impose toutefois pour interpréter convenablement les phénomènes dont les grains sont le siège, et l'on verra que, pour l'avoir omise, certains auteurs ont abouti à des conclusions qui ne sauraient être acceptées désormais.

1. *Etude des grains aussitôt après la fécondation*

Les hydrates de carbone délivrés par la tige aux grains, sont, nous l'avons vu, des hexoses principalement, accompagnés de saccharose dans le maïs, de saccharose et de lévulosanes dans le blé. On s'attendrait donc à trouver dans les grains une forte proportion de sucres réducteurs : de fait, les grains de maïs récoltés aux tout premiers stades de leur développement, encore remplis de suc laiteux, mais déjà pourvus d'amidon, renferment toujours un grand excès d'hexoses; les sucres non réducteurs peu abondants sont solubles *en totalité* dans l'alcool fort; soumis à l'action de la sucrase, ils se transforment en sucre interverti; l'hydrolyse par les acides conduit aux mêmes résultats que l'inversion dias-

tasique : *le saccharose est le seul hydrocarbone non réducteur; on ne trouve pas trace de dextrines.* En somme le grain de maïs répond à toutes nos prévisions.

Il en va bien autrement du blé. Ainsi que l'avait constaté Dehérain, et contrairement à ce que prétend Hébert, la plus grande partie des hydrates de carbone solubles est formée de principes non réducteurs; les sucres réducteurs n'existent jamais qu'en très petite quantité. On pourrait admettre a priori une condensation rapide des hexoses en produits intermédiaires entre le glucose et l'amidon et l'on songe aussitôt aux dextrines dont Hébert crut pouvoir démontrer l'existence en s'adressant à la farine : en effet, écrit-il, la liqueur provenant de l'épuisement de 3 kg de farine, après défécation et concentration au B. M. : 1^o dévie à droite; 2^o précipite par l'alcool; 3^o fournit une « déviation bien plus faible après hydrolyse par l'acide sulfurique. En réalité, aucun de ces faits ne suffit à caractériser les dextrines. Le pouvoir rotatoire des liqueurs provenant de l'épuisement des grains mûrs ou de la farine est bien positif; mais cela tient uniquement à la présence du saccharose : la déviation passe à gauche sous l'action des acides ou de la sucrase. Par ailleurs, ce n'est pas la dextrine qui précipite par l'alcool, mais la lévósine, comme il est facile de le vérifier en étudiant le produit isolé.

L'erreur d'Hébert s'explique aisément : persuadé que les feuilles n'élaborent que du glucose, il devait naturellement penser que, seul, cet hexose, accompagné de ses produits de condensation, les dextrines, pouvait pénétrer dans le grain.

Aussi bien, n'était-ce pas dans la farine, où ils sont peu abondants, qu'il fallait rechercher les hydrates de carbone non réducteurs, mais dans les grains à peine formés, très riches en principes solubles. Or l'analyse de tels grains fournit les données suivantes : l'alcool à 65-70° enlève à chaud la *totalité* des hydrocarbones solubles; après concentration dans le vide et défécation, la liqueur est *faiblement* réductrice et son pouvoir rotatoire direct $[\alpha_1]$ nettement *négatif*; l'addition de sucrase provoque une augmentation du pouvoir réducteur et un recul de la déviation vers la gauche; après action des acides, le pouvoir réducteur devient considérable, le pouvoir rotatoire $[\alpha_2]$ s'abaisse au-dessous de -50 , et l'analyse des produits d'hydrolyse indique toujours

un grand excès de sucre cétonique, que le rapport glucose : fructose soit calculé par voie optique ou par les méthodes d'oxydation du dextrose par l'iode en milieu alcalin et par le brôme. Enfin, les tissus épuisés par l'alcool ne renferment plus que des traces d'amidon soluble provenant de la dégradation de l'amidon par l'alcool aqueux.

Ces faits sont incompatibles avec la présence de produits dextriniformes. Outre que l'alcool n'aurait pu les dissoudre qu'en très petite quantité, les valeurs de $[\alpha_1]$ et de $[\alpha_2]$ deviennent inexplicables si l'on voit dans le principe non tributaire de l'invertine un hydrate de carbone dextrogyre s'hydrolysant en donnant du glucose exclusivement. Bien plus, dans nombre de cas, le mélange du sucre réducteur et du saccharose, abstraction faite de toute autre substance, possède un pouvoir rotatoire dextrogyre même si l'on considère le sucre réducteur comme formé uniquement de fructose. On peut donc affirmer qu'il existe, à côté des hexoses et du sucre cristallisable, un *corps lévogyre* qui, traité par les acides dilués bouillants, livre principalement du lévulose.

Qu'il s'agisse ici de la lévosine retirée des grains par Tanret, la chose n'est pas douteuse. Très vraisemblablement, c'est le mélange de sucre et de lévosine qui était considéré par Hébert comme une dextrine, et que Müntz a isolé sous le nom de synanthrose.

Le tableau suivant permettra de comparer les grains de maïs récoltés peu après la fécondation, avec les grains de blé et de seigle au même degré de développement. La réserve soluble est abondante dans les deux cas; elle comprend surtout des sucres réducteurs dans le maïs; dans le blé et le seigle, au contraire, les hydrates de carbone non réducteurs dominent et, parmi eux, la lévosine l'emporte de beaucoup.

COMPOSITION DES GRAINS DE MAÏS, DE BLÉ ET DE SEIGLE
AUSSITÔT APRÈS LA FÉCONDATION

DATES DES RÉCOLTES	VARIÉTÉS ANALYSÉES	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$ [=18°	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVOSINE	GLUCOSE FRUCTOSE	AMIDON
MAÏS									
11 octobre 1917	Maïs dent de cheval	0	-17	4, 67	3, 76	0, 86	0	1, 07	2, 38
7 août 1918	Maïs sucré, nain hâtif	+ 5	-14	4, 20	3, 30	0, 85	0	1, 16	2, 90
3 septembre 1923	Maïs géant du Brésil	+ 9	-11	4, 84	3, 76	1, 02	0	1, 26	2, 75
BLÉ									
12 juin 1922	Blé des alliés	- 10	-59	8, 35	1, 10	1, 02	6, 07	0, 29	4, 94
2 juillet 1923	Blé des alliés	- 9	-65	8, 76	0, 67	1, 09	6, 94	0, 23	6, 32
SEIGLE									
7 juin 1923	Seigle géant de Russie	- 17	-67	11, 22	0, 81	2, 13	8, 16	0, 20	2, 61
15 juin 1923	Seigle géant de Russie	- 16	-68	9, 44	0, 75	1, 30	7, 32	0, 19	5, 16

C'est la répétition exacte de ce que nous avons vu dans les gaines des feuilles; celles du maïs sont complètement dépourvues de substances lévogyres et les sucres réducteurs prédominent; dans le blé, les hexoses disparaissent et sont remplacés par des lévulosanes qui se forment à leurs dépens. La présence de celles-ci dans les grains n'a pas d'autre explication : *les lévulosanes sont de toute évidence un produit de polymérisation des hexoses délivrés par la tige.*

Sans doute, le grain de blé ne reçoit pas que du glucose et du fructose; ces derniers sont accompagnés de saccharose et de lévulosanes, mais la proportion des principes lévogyres venant des tiges est si faible qu'il est impossible d'y voir la source unique des lévulosanes du grain. On ne peut manquer d'ailleurs d'être frappé de la discontinuité chimique que l'on constate au niveau du grain : le pouvoir rotatoire $[\alpha_1]$, positif au sommet

de la tige et dans le rachis, est à la même date nettement *négatif* dans le grain et la lévosiue est d'autant plus abondante que la fécondation est plus récente. Si l'on analyse les grains aussitôt qu'il est possible de les séparer des glumes, on demeure surpris de leur richesse en principes lévogyres. Dans le blé, au début de juin, la proportion de lévosiue est de 6 p. 100 environ du poids frais; elle atteint jusqu'à 8 p. 100 dans le seigle. Or, à cette même date, les tissus contiennent 80 p. 100 d'eau, en sorte que, en rapportant les teneurs à la substance sèche on arrive aux chiffres énormes de 30 ou 40 p. 100 de lévosiue. Ces nombres concordent parfaitement avec ceux de Müntz qui dosait, le 25 mai, 45 gr. de synanthrose dans 100 gr. de grains de seigle secs; ils sont, par contre, très supérieurs à ceux de Tanret qui ne trouvait, le 25 juin, dans le seigle que 8 gr. de lévosiue pour 1.000 de matière sèche et autant dans le blé le 9 juillet; mais il faut se rappeler que Tanret pesait le produit isolé à l'état de pureté, et qu'une telle préparation exigeant de multiples manipulations ne va pas sans entraîner des pertes notables de substance.

Pareille absence de transition entre des organes contigus n'est pas rare en physiologie; la betterave en fournit un exemple typique: « A la base du pétiole, observe H. Colin, le réducteur domine largement; dès les premières assises du collet, brusquement c'est le saccharose qui devient prépondérant » (1). La polymérisation du réducteur par la souche paraît indéniable, encore que le saccharose, comme tel, ait, lui aussi, accès dans la racine. La discontinuité est plus frappante encore dans la chicorée; les hexoses délivrés par les feuilles sont transformés en inuline dès leur entrée dans la racine: « le signe optique du suc change brusquement au niveau du plan d'insertion du pétiole sur la racine: positif à la base des pétioles, il devient très fortement négatif dans le collet » (2). C'est, à peu de chose près, l'équivalent de ce qui se passe dans le blé: sur le point de pénétrer dans le grain, le suc est, dextrogyre, une fois dans le grain, il est lévogyre.

(1) H. COLIN: La saccharose dans la betterave, *Rev. Gén. Bot.* t. XXIX, 1917, p. 57.

(2) H. COLIN: L'inuline chez les végétaux, *Rev. Gén. Bot.*, t. XXXI, 1919, p. 240.

Le grain de blé reçoit de la tige un peu de lévósine *mais surtout il est capable de l'élaborer aux dépens des sucres réducteurs.*

La lévósine n'est pas, semble-t-il, la seule lévulosane des grains. Alors que dans les feuilles, les valeurs obtenues pour le saccharose par réduction et par voie optique concordent parfaitement, quand il s'agit de grains riches en principes lévogyres, le poids de saccharose calculé par le polarimètre est toujours *inférieur* à celui que l'on trouve par la méthode chimique; corrélativement, l'indice de réduction enzymolytique sensiblement égal à celui du saccharose pour les feuilles, est, pour les grains, toujours plus élevé.

COMPARAISON ENTRE LES VALEURS OBTENUES POUR LE SACCHAROSE PAR VOIE CHIMIQUE ET PAR VOIE OPTIQUE

DATES DES RÉCOLTES	SACCHAROSE OBTENU		INDICE DE RÉDUCTION ENZYMOLYTIQUE
	PAR VOIE CHIMIQUE ‰	PAR VOIE OPTIQUE ‰	
FEUILLES			
12 Mai 1922	0,32	0,32	560
25 Mai 1922	0,76	0,76	568
29 Mai 1922	0,50	0,49	611
12 Juin 1922	1,61	1,61	589
GRAINS			
23 Juin 1918	0,66	0,49	768
5 Juillet 1918	0,65	0,47	802
22 Juin 1922	1,02	0,75	774
11 juillet 1923	1,05	0,81	788

La marche de l'inversion diastasique est d'ailleurs très différente dans les deux cas. Avec les liqueurs provenant des feuilles l'hydrolyse est promptement terminée, il suffit de quelques heures à la température ordinaire. Il en va tout autrement avec les liqueurs provenant des grains : pendant les premières heures, la quantité de sucre interverti augmente très vite et le recul de la

déviatiou correspond sensiblement à celui que donnerait le saccharose; ensuite, la vitesse d'inversion se ralentit, l'hydrolyse se continue pendant plusieurs jours: l'écart entre les résultats obtenus par voie optique et par voie chimique, ne cesse d'augmenter, en même temps que l'indice de réduction enzymolytique l'emporte de plus en plus sur celui du sucre cristallisable.

MARCHE DE L'INVERSION DIASTASIQUE D'UNE LIQUEUR PROVENANT DE GRAINS JEUNES

TEMPS EN HEURES	α $t = 16^\circ$ $l = 2$	SUCRE RÉDUCTEUR POUR 100 ^{cm} ³	SACCHAROSE POUR 100 ^{cm} ³		INDICES DE RÉDUCTION ENZY- MOLYTIQUE
			PAR VOIE CHIMIQUE	PAR VOIE OPTIQUE	
0	— 0° 26'	0,264			
0 ^h 30'	— 0° 31'	0,304	0,040	0,047	504
1 ^h 30'	— 0° 36'	0,356	0,090	0,095	564
2 ^h 30'	— 0° 41'	0,440	0,169	0,142	712
5 ^h	— 0° 44'	0,501	0,227	0,171	796

Il existe vraisemblablement à côté de la lévosiue proprement dite quelque autre lévulosane, tributaire de la sucrase, et qui serait à la lévosiue ce que la synanthrine du tubercule de topinambour est à l'inuline. On comprendrait ainsi que Tanret n'ait précipité à l'état de lévosiue qu'une partie des lévulosanes présentes dans le grain. Etant donnée l'impossibilité de séparer, dans les dosages, les divers principes hydrolysés par la sucrase, je les ai évalués en bloc sous la rubrique « saccharose ».

2. Transformations des hydrates de carbone des grains au cours du développement

Nous connaissons l'état des grains aussitôt après la fécondation: ils renferment de 80 à 90 p. 100 d'eau; la réserve hydrocarbonée soluble est abondante; l'amidon n'existe encore qu'en faible proportion. Mais la physionomie du grain se modifie très vite. Le taux d'hydratation ne cesse de s'abaisser, le poids des matières organiques va croissant, les principes solubles disparaissent et sont remplacés par la substance amylacée qui se développe rapidement; les grains d'amidon eux-mêmes grossissent et

deviennent plus nombreux, ainsi que l'a remarqué Nottin dans la pomme de terre.

Dans le maïs et le sarrazin les sucres réducteurs, qui prédominent d'abord et l'emportent sur l'amidon, font place peu à peu à la matière amylacée. Selon que l'activité des feuilles, l'intensité de l'évaporation, la sécheresse de la saison augmentent ou diminuent, la mise en réserve est évidemment plus ou moins rapide. Ce ne sont là que des particularités de détail qui ne changent en rien la physiologie de la plante. *Les hexoses délivrés par les tiges sont la matière première de l'amidon*; on ne trouve jamais la moindre trace de dextrines.

Les grains du blé et des autres céréales du même type présentent ceci de spécial que, lors de la fécondation, ils sont riches en principes non réducteurs; à mesure que la saison avance et que le grain s'enrichit en amidon, les hydrates de carbone solubles perdent de leur importance; en outre, leurs proportions respectives varient.

ÉVOLUTION DES HYDRATES DE CARBONE DANS LE GRAIN DE BLE

DATES DES RÉCOLTES	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$ $t = 18^\circ$	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVOSINE	GLUCOSE FRUCTOSE	AMIDON
1922								
12 juin	- 10	- 59	8,25	1,10	1,02	6,07	0,29	2,54
15 juin	- 8	- 57	8,30	0,84	2,32	5,58	0,32	5,34
20 juin	- 7	- 59	8,13	0,71	1,44	5,88	0,29	8,13
26 juin	- 5	- 47	7,28	0,77	1,14	5,30	0,46	12,35
1 ^{er} juillet	0	- 53	5,50	0,72	1,24	3,48	0,37	16,62
17 juillet	+ 30	- 23	2,32	0,45	0,83	1,45	0,92	40,47
25 juillet	+ 32	- 25	1,52	0,15	0,57	0,76	0,85	61,84
1923								
2 juillet	- 9	- 65	8,76	0,67	1,09	6,94	0,23	6,32
11 juillet	0	- 50	3,26	0,33	1,05	0,87	0,40	22,50
13 juillet	+ 8	- 54	1,47	0,25	0,80	0,37	0,36	28,00
17 juillet	+ 16	- 50	0,69	0,09	0,33	0,24	0,40	37,00
20 juillet	+ 37	- 41	1,12	0,17	0,41	0,51	0,52	38,30
24 juillet	+ 40	- 28	0,94	0,13	0,45	0,32	0,80	50,40
28 juillet	+ 49	- 19	0,88	0,10	0,50	0,25	1,01	51,50

Blé. — Les pouvoirs rotatoires, avant et après hydrolyse, augmentent sans cesse : $[\alpha_1]$, égal d'abord à -10 , est fortement positif à la maturité; après action des acides, les valeurs de $[\alpha_2]$ voisines de -60 s'élèvent peu à peu jusqu'à -20 environ; et le rapport glucose : fructose dans les produits d'hydrolyse se rapproche de l'unité (1).

La présence de lévulosanes dans la tige nous a déjà permis de conclure à la grande homogénéité du groupe des blés. L'analyse des grains ne fait que confirmer cette conclusion, qu'il s'agisse de blés durs ou de blés tendres, de blés sélectionnés ou de blés rustiques. Aucune variété ne fait exception; et l'on peut affirmer que l'existence de produits lévogyres dans les tiges et dans les grains est absolument générale.

ANALYSES DES GRAINS DE DIVERSES VARIÉTÉS DE BLÉ

DATES DES R ÉCOLTES	VARIÉTÉS ANALYSÉES	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$ $t = 18^\circ$	SUCRES REDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVOSINE	AMIDON
5 juillet	Blé tendre	- 11	- 45	1,45	0,95	1,78	4,45
5 juillet	<i>Triticum durum</i> <i>Mèdeah</i>	- 6	- 59	0,54	0,90	4,55	12,00
9 juillet	Blé dur du Wal- laga	0	- 38	0,27	0,39	0,74	29,60
9 juillet	<i>Triticum poloni- cum</i>	- 4	- 57	0,30	0,60	1,35	25,20
13 juillet	Epeautre	+ 13	- 45	0,11	0,19	0,50	33,20
13 juillet	Amidonnier	+ 28	- 40	traces	0,60	0,69	26,80
20 juillet	Engrain commun	0	- 51	0,19	0,30	0,31	26,80
20 juillet	<i>Triticum dicoc- coides</i>	0	- 49	0,33	0,16	1,26	19,76

Seigle. — Le seigle est, par excellence, la céréale à lévulosanes; dans les grains à peine formés, les principes lévogyres représentent jusqu'à 40 p. 100 de la matière sèche; à la maturité, le pouvoir rotatoire $[\alpha_1]$ ne s'élève guère au-dessus de zéro et le pouvoir

(1) H. COLIN et H. BELVAL : C. R. Ac. Sc., t. CLXXVII, 1923, p. 345.

rotatoire $[\alpha_2]$ révèle la présence d'un excès de fructose dans les produits d'hydrolyse.

Orge. — L'orge est comparable au blé, Müntz n'apercevait pas de synanthrose dans les grains mûrs; cela n'a pas empêché Tanret d'extraire la lévuline des farines de blé et d'orge, aussi bien que de la farine de seigle. La distribution des lévulosanes est identique dans ces trois céréales; les proportions seules diffèrent quelque peu.

Avoine. — A aucun moment de leur développement, Tanret n'a pu isoler des grains d'avoine la moindre trace de lévuline, alors

ÉVOLUTION DES HYDRATES DE CARBONE DES GRAINS DE SEIGLE, D'ORGE ET D'AVOINE

DATES DES RÉCOLTES	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$ $t = 18^\circ$	SUCRE TOTAL	SUCRES RÉDUCTEURS	SACCHAROSE	LÉVULINE	GLUCOSE FRUCTOSE	AMIDON
SEIGLE GÉANT DE RUSSIE								
1923								
7 juin	- 17	- 67	11,22	0,81	2,13	8,16	0,20	2,61
15 juin	- 16	- 68	9,44	0,75	1,30	7,32	0,19	5,16
29 juin	- 13	- 68	7,23	0,47	1,88	5,25	0,19	12,50
7 juillet	0	- 48	3,48	0,31	1,13	1,98	0,42	24,70
13 juillet	+ 11	- 43	2,55	0,22	0,80	1,49	0,49	29,25
20 juillet	+ 7	- 55	1,83	0,13	0,40	1,28	0,33	40,34
26 juillet	0	- 58	2,64	traces	0,95	1,64	0,30	65,66
ORGE CARRÉE DE PRINTEMPS								
7 juillet	- 2	- 41	2,31	0,70	0,52	1,16	0,53	26,25
ORGE ALBERT								
28 juillet	+ 35	- 18	1,21	0,20	0,46	0,52	1,04	50,39
HORDEUM MURINUM								
19 juin	- 17	- 63	4,01	0,42	0,56	2,99	0,24	16,10
AVOINE NOIRE D'HIVER								
7 juillet	+ 5	- 56	3,84	0,67	1,41	1,68	0,32	16,00
26 juillet	+ 57	- 7	0,65	0,17	0,46	0	1,42	53,33

que Müntz y rencontrait toujours du synanthrose. Il y avait tout lieu de croire, pourtant, que le synanthrose de l'avoine devait être de même nature que le synanthrose du blé, du seigle ou de l'orge; de fait, dans les grains en voie de formation, la présence d'une lévulosane est certaine; mais, contrairement à ce qui se passe dans les précédentes céréales, les principes lévogyres sont complètement résorbés à l'époque de la moisson (1).

A quelque céréale que l'on s'adresse, en dépit des particularités de détail propres à l'une ou l'autre plante, un fait domine tous les autres par son caractère de généralité : la corrélation qui existe entre l'apparition de la réserve insoluble et la disparition des principes solubles. Il était vraiment séduisant de considérer ces derniers comme des dextrines : on possédait ainsi un argument sérieux en faveur de la théorie classique de la formation de l'amidon à partir du glucose, par l'intermédiaire des dextrines, théorie admise d'ailleurs sans preuves depuis les recherches de Biot sur les produits d'hydrolyse de l'amidon. La matière amylacée se dégradant, pour ainsi dire, par étapes successives dont les principaux termes sont les dextrines et le glucose, on se persuada que la synthèse ne pouvait s'effectuer que par le mécanisme inverse : la condensation du glucose en dextrines puis en amidon. Et, il faut l'avouer, les résultats des dosages par la liqueur de Fehling, ne faisaient que confirmer cette opinion. On aurait dû pourtant se montrer moins affirmatif en voyant des auteurs comme Kühnemann, Müntz, Kjeldahl, Tanret, pour ne citer que les principaux, nier absolument, à la suite de recherches par la méthode optique, l'existence de produits dextriniformes. De fait, nous l'avons vu, l'hypothèse des dextrines est incompatible avec les valeurs du pouvoir rotatoire : *les prétendues dextrines ne sont autre chose qu'un mélange de saccharose et de lévulosanes.*

L'amidon se formerait-il donc aux dépens des principes lévogyres ? Rien n'empêche de l'admettre : ne voit-on pas en sens inverse le tubercule du topinambour riche en inuline, alimenté par des feuilles remplies d'amidon; de telles isolérisations sont fréquentes dans les organismes vivants, aussi bien chez les animaux que chez les plantes; il est banal de redire que le foie peut

(1) H. COLIN et H. BELVAL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXVIII, 1923, p. 973.

utiliser le fructose tout comme le glucose pour l'élaboration du glycogène.

Il ne faut rien exagérer toutefois. Il est exact que 100 gr. de grains de seigle secs renferment, peu après la fécondation, 40 gr. de lévulosanes; ce n'est pas une raison pour conclure que sur les 70 gr. d'amidon qui constituent la réserve insoluble d'un même poids de grains mûrs, 40 gr. proviennent de la condensation des lévulosanes. Les grains s'enrichissent constamment, en effet, par l'afflux de principes venus de la tige; ils ne cessent de grossir et d'augmenter de poids. A l'époque où le taux d'hydratation dépasse 80 p. 100 et où les grains sont encore très petits, il faut un nombre considérable d'épis pour obtenir 100 gr. de matière sèche; quelques épis suffisent quand la teneur en eau est tombée à 14 p. 100 et que les grains ont atteint leur maximum de développement. On n'a donc nullement le droit d'établir les comparaisons en rapportant les résultats à un *poids égal* de grains; autant dire alors que les hydrates de carbone de 1.000 grains contribuent à l'élaboration de l'amidon de 100 grains!

Le raisonnement serait juste si, du début à la fin de la végétation, les analyses avaient porté sur un *nombre égal* de grains; mais on aurait constaté sans peine que la quantité de lévulosanes contenue dans 100 grains à peine formés, par exemple, est, pour ainsi dire négligeable en regard de la quantité d'amidon contenue dans 100 grains mûrs. Il est impossible, dans ces conditions, de considérer les principes lévogyres comme la principale source de l'amidon.

Il n'est pas même certain que les lévulosanes soient utilisées pour l'élaboration de l'amidon. La première preuve de la transformation des substances lévogyres en matière amylacée serait de provoquer, par une dessiccation rapide, la maturation artificielle de grains très jeunes. Ces derniers, séparés de l'épi, ne recevant plus des tiges aucun hydrate de carbone, ne pourraient donc s'enrichir en amidon qu'aux dépens de leur propre réserve soluble. Malheureusement, toutes nos tentatives dans cette voie sont demeurées infructueuses: on voit bien diminuer quelque peu la proportion de lévulosanes, mais sans qu'il y ait augmentation corrélatrice du poids d'amidon.

A fortiori, les essais de synthèse effectués sur des grains

broyés et abandonnés à eux-mêmes sous toluène sont-ils demeurés sans succès. De même que les sucres du collet de la betterave sont impuissants à condenser, in-vitro, le dextrose et le lévulose en saccharose, de même les sucres du grain sont incapables de transformer la lévosine en amidon. Loin d'observer dans ces conditions un accroissement de la réserve insoluble, on ne retrouve, au bout de quelques jours, que des sucres réducteurs; non seulement le saccharose et l'amidon ont disparu, hydrolysés par l'invertine et l'amylase des tissus, mais il n'y a plus trace de lévuline : manifestement, une diastase existe, qui peut amener à l'état de fructose les principes lévogyres des grains.

D'autre part, la formation de l'amidon dans les grains n'est nullement liée à la présence de la lévuline; le maïs, le sarrasin, et l'on peut ajouter le sorgho et nombre de végétaux, bien que constamment dépourvus de toute substance lévogyre, ne se montrent pas moins riches en matière amyliacée que le blé, le seigle, l'orge et l'avoine.

Enfin, on ne peut pas manquer d'être frappé de ce fait que la lévuline n'existe en abondance qu'aux tout premiers stades du développement des grains; et rien ne nous autorise à penser que les sucres réducteurs, à mesure qu'ils pénètrent dans le grain, se transforment en lévuline avant de s'insolubiliser à l'état d'amidon.

Il paraît difficile, pour toutes ces raisons, de croire à l'utilisation des principes lévogyres dans la synthèse de la réserve amyliacée.

Le rôle des lévulosanes ne serait-il pas plutôt de défendre les grains contre l'élévation de la pression intérieure, à une époque où la synthèse de l'amidon est à peine amorcée et où les hexoses affluent des tiges en forte proportion ? Débordé par cette arrivée incessante de sucres réducteurs, le mécanisme qui préside à l'élaboration de l'amidon est impuissant à transformer *immédiatement* la totalité des sucres venus de la tige : le grain se défend alors en faisant passer une partie des hydrates de carbone à l'état de molécules plus condensées. Il en est ainsi tant que la quantité d'hexoses provenant des tiges est supérieure à celle que le grain peut insolubiliser. Mais, très vite, une sorte d'équilibre s'établit; les sucres réducteurs étant accaparés et condensés à l'état d'amidon au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans le grain; dès lors,

la lévosiue se résorbe progressivement; à tel point que, à l'époque de la moisson, il n'en existe parfois plus trace.

Quand bien même les principes lévogyres présents dans un grain jeune contribueraient à l'élaboration de la matière amylacée, ce ne serait jamais que pour une part minime. On ne peut donc admettre sans réserve les idées de Müntz sur le rôle du synanthrose dans la genèse de l'amidon : considérés comme *produits intermédiaires* entre les hexoses et l'amidon, les principes lévogyres ne présentent, pour ainsi dire, aucun intérêt.

A vrai dire, on ne voit pas bien leur raison d'être ; il est certain que la condensation des sucres réducteurs protège le grain contre une élévation exagérée de la pression osmotique ; mais, à cet égard, le maltose ou les dextrines produiraient le même effet que le sucre de canne et la lévosiue.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° L'amidon des grains de céréales se forme évidemment aux dépens des substances hydrocarbonées élaborées par les feuilles. Celles-ci les délivrent à la tige principalement à l'état d'hexoses : une partie est utilisée aussitôt, l'autre est mise en réserve jusqu'à l'apparition des épis; à ce moment, les hydrocarbures émigrent vers les grains, en se transformant tout le long du trajet en sucres simples qui pénètrent dans le grain et donnent naissance à la réserve amylacée. Ainsi réduit à ses grandes lignes, le processus de synthèse est commun à toutes les céréales.

2° Qu'on s'adresse au blé ou au maïs, on ne trouve jamais dans le parenchyme vert des feuilles, d'autres hydrates de carbone que le sucre de canne et ses produits d'hydrolyse. L'amidon fait constamment défaut.

3° Les divergences apparaissent dès que l'on considère la nature des réserves hydrocarbonées solubles qui s'accumulent transitoirement dans la tige en attendant d'être utilisées par l'épi. A cet égard, nos céréales indigènes se classent en deux groupes : l'un, dont le maïs est le type, comprend les plantes qui ne renferment que du saccharose, du glucose et du fructose, c'est-à-dire, aux proportions près, les principes mêmes des feuilles; l'autre, qui a pour type le blé, est caractérisé par la présence de lévulosanes; à cette catégorie appartiennent, outre le genre *Triticum* avec toutes ses espèces, y compris les plus rustiques, le seigle, l'orge et l'avoine.

4° Cette différence se manifeste déjà au niveau de la gaine des feuilles, qui, chez les graminées, peut être considérée, du point de vue physiologique, comme faisant partie de la tige : dans le maïs, les sucres réducteurs provenant de l'inversion du

sucres de canne élaboré par le limbe, prédominant toujours; dans le blé, on trouve constamment, à côté des sucres précédents, des polyoses lévogyres à base de lévulose.

5° Le contraste est plus marqué encore dans les grains. S'il s'agit du maïs, la réserve hydrocarbonée soluble qui accompagne l'amidon à tous les stades du développement n'est jamais composée que de saccharose et de sucres réducteurs, ces derniers particulièrement abondants aussitôt après la fécondation; le grain de blé, au contraire, renferme toujours des lévulosanes dont le taux, dans les grains très jeunes, peut atteindre 35 p. 100 du poids sec, alors que la proportion d'amidon ne dépasse pas 15 p. 100.

6° La lévosine, isolée et décrite par Tanret, représente la majeure partie de ces lévulosanes, à l'exclusion de tout ce qu'on a nommé lévuline ou synanthrose. Le sécalose, retiré des tiges de seigle par Schulze et Francfurt, n'est lui-même probablement que de la lévosine plus ou moins mélangée de sucre cristallisable.

7° On aurait tort d'exagérer le rôle des lévulosanes dans l'élaboration de la matière amylacée du grain, et surtout de penser que les sucres réducteurs ne peuvent être convertis en amidon qu'après avoir été préalablement transformés en lévosine. Tout compte fait, les polyoses lévogyres du grain représentent seulement une minime fraction de la réserve amylacée telle qu'elle se trouve constituée au moment de la récolte; ils doivent être considérés plutôt comme une réserve transitoire, importante uniquement dans le grain jeune. C'est là vraisemblablement un moyen de défense contre l'élévation de la pression osmotique; à une époque où, le mécanisme amylogénétique étant à peine ébauché, le grain est dans l'impuissance de condenser immédiatement les hexoses qui affluent de la tige.

8° Qu'il s'agisse de l'une ou l'autre catégorie de céréales, *dans aucune partie de la plante on ne rencontre trace de dextrines*. Ce qu'on a pris pour des dextrines, dans la tige et dans les grains, n'est pas autre chose que du sucre de canne ou un mélange de saccharose et de lévulosanes. Sur ce point, mes recherches confirment pleinement les vues de Dehérain et de Müntz; elles vont à l'encontre des affirmations de Péligot, de Payen et de Hébert. On voit par là combien il est imprudent de présumer qu'une plante

à réserve *amylacée* ne doit renfermer, à côté de l'amidon, d'autre hydrate de carbone soluble que le glucose ou les dextrines; autant prétendre que le topinambour ne peut tolérer que le lévulose. Il est tout aussi illusoire de calquer les processus de synthèse sur les phénomènes d'hydrolyse et d'imaginer que la plante est obligée, lorsqu'elle condense le glucose à l'état d'amidon, d'en passer par les divers intermédiaires, maltose et dextrines, qui apparaissent lors de la dégradation de la matière amylacée sous l'action de la diastase.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
HISTORIQUE.	7

TECHNIQUE

1. Extraction et Dosage des hydrates de carbone solubles. .	18
2. Dosage de l'amidon.	22

CHAPITRE I

LES HYDRATES DE CARBONE DES FEUILLES

1. Etude du limbe	23
2. Etude de la gaine : A. dans le maïs	24
B. dans le blé.	25

CHAPITRE II

LES HYDRATES DE CARBONE DES TIGES

1. Nature des hydrates de carbone des tiges	29
A. blé	29
B. seigle, orge, avoine.	32
C. maïs, sarrazin.	35
2. Accumulation des hydrates de carbone dans les tiges . .	36
3. Migration des réserves de la tige vers les grains	39
Etude du rachis	40

CHAPITRE III

LES HYDRATES DE CARBONE DES GRAINS

1. Etude des grains aussitôt après la fécondation.	43
A. maïs	43
B. blé	44
C. origine de la lévosiue du grain.	46
D. présence de satellites de la lévosiue	48

2. Transformations des hydrates de carbone des grains au cours du développement	49
A. maïs, sarrazin	49
B. blé	51
C. seigle, orge, avoine.	51
D. rôle de la lévulosine dans le grain	53
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	57
TABLE DES MATIÈRES	61

IMP. ANDRÉ LESOT, NEMOURS (S.-ET-M.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Physiologie animale : L'insuline et le métabolisme des hydrates de carbone.

Minéralogie : Etats physiques du carbonate de calcium chez les êtres vivants.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 Mars 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Université de Paris,

P. APPELL
